

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE
DU Mn(II) en Mn(III) EN MILIEU SULFURIQUE CONCENTRE;
INFLUENCES DE Ag(I) COMME CATALYSEUR ET DE
SUBSTANCES ORGANIQUES EN FAIBLE QUANTITE**

THÈSE N° 576 (1985)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE CHIMIE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES TECHNIQUES

PAR

Christiane GRIESSEN

ingénieur-chimiste EPFL
originaire de Genève

acceptée sur proposition du jury:

Prof. E. Plattner, rapporteur
Prof. P. Tissot, corapporteur
Prof. P. Lerch, corapporteur
C. Comninellis, corapporteur, Dr ès sces tech.

Lausanne, EPFL
1985

Ce travail de thèse a été effectué de 1982 à 1985 à l'Institut de Génie Chimique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur le Professeur E. Plattner et Monsieur le Dr C. Comninellis de m'avoir donné la possibilité d'effectuer ce travail, ainsi que le Fonds National pour la Recherche Scientifique de l'avoir financé.

J'exprime également ma grande reconnaissance à tous les collègues et amis qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

	RESUME	1
Chapitre 1	INTRODUCTION	3
1.1	Electrochimie directe et indirecte	4
1.2	Présentation du procédé global	5
1.3	Intérêt du procédé	8
1.4	But du travail	10
Chapitre 2	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
2.1	Catalyse	14
2.2	Pertes de courant	19
Chapitre 3	ETUDE THEORIQUE	25
3.1	Catalyse	25
3.1.1	Oxydation électrochimique du porteur de charge sans catalyse	26
3.1.2	Oxydation électrochimique du porteur de charge avec catalyse	29
3.1.2.a	Réaction chimique instantanée	29
3.1.2.b	Réaction chimique rapide	34
3.1.2.c	Réaction chimique lente	39
3.2	Pertes de courant	42
3.2.1	Pertes de courant dues à l'oxydation du composé organique	44
3.2.2	Pertes de courant dues à un empoisonnement d'électrode	47

Chapitre 4	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	51
4.1	Techniques analytique et préparative	51
4.1.1	Analyse des gaz	51
4.1.2	Titration chimique du Mn^{3+}	56
4.1.3	Electrolyses préparatives	57
4.1.4	Méthode de détermination des pertes de courant	59
4.1.5	Appareillage	61
4.2	Technique de la micro-electrolyse	64
4.2.1	Description de la voltamétrie cyclique	65
4.2.1.a	Système réversible	68
4.2.1.b	Système quasi-réversible	70
4.2.1.c	Détermination d'une constante chimique par voltamétrie cyclique	71
4.2.2	Mesures de voltamétrie cyclique	72
4.2.3	Appareillage	74
Chapitre 5	RESULTATS	77
5.1	Catalyse	77
5.1.1	Electrolyses préparatives	77
5.1.1.a	Stabilité de Mn^{3+}	77
5.1.1.b	Influence de Ag^+ sur l'oxydation de Mn^{2+}	78
5.1.1.c	Influence de la densité de courant sur le rendement et le potentiel	80
5.1.2	Interprétation des résultats d'expériences préparatives	84
5.1.2.a	Stabilité de Mn^{3+} dans H_2SO_4 88 % à 85 °C	84
5.1.2.b	Oxydation de Mn^{2+}	85
5.1.2.c	Evaluation de l'action catalytique de Ag^+ sur l'oxydation de Mn^{2+}	86
5.1.2.d	Mesures du potentiel d'anode en fonction de la densité de courant	94

5.1.3	Voltamétrie cyclique	96
5.1.3.a	Comportement électrochimique du Pt dans H ₂ SO ₄	96
5.1.3.b	Etude du couple Mn ²⁺ /Mn ³⁺ dans H ₂ SO ₄ 88 % à 85 °C	99
5.1.3.c	Etude du couple Ag ⁺ /Ag ²⁺	106
5.1.3.d	Etude du couple Mn ²⁺ /Mn ³⁺ en présence de Ag ⁺	107
5.1.4	Interprétation des résultats de voltamétrie cyclique	111
5.1.4.a	Comportement électrochimique du platine dans H ₂ SO ₄	111
5.1.4.b	Couple Mn ²⁺ /Mn ³⁺	112
5.1.4.c	Couple Ag ⁺ /Ag ²⁺	115
5.1.4.d	Système de deux couples: Mn ²⁺ /Mn ³⁺ et Ag ⁺ /Ag ²⁺	116
5.1.4.e	Conclusion	119
5.2	Pertes de courant	120
5.2.1	Electrolyses préparatives en présence de substances organiques	120
5.2.1.a	Oxydation électrochimique de MnSO ₄ en présence d'acide benzoïque	121
5.2.1.b	Oxydation électrochimique de MnSO ₄ en présence d'acide acétique	127
5.2.1.c	Comportement électrochimique de différentes substances organiques en absence et en présence de MnSO ₄	128
5.2.2	Oxydation chimique de substances organiques par Mn ₂ (SO ₄) ₃	130
5.2.2.a	Oxydation chimique d'acide benzoïque	130
5.2.2.b	Oxydation chimique d'acide acétique	132
5.2.2.c	Comportement chimique de différentes substan- ces organiques dans H ₂ SO ₄ 88 % et dans une suspension de Mn ₂ (SO ₄) ₃	133

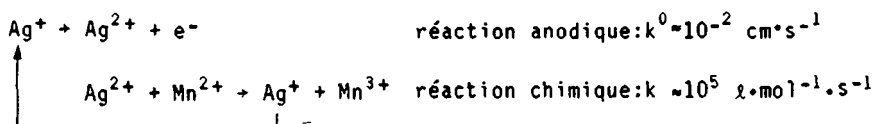
5.2.3	Simulation de recyclage d'une suspension de MnSO_4 contenant de l'acide benzoïque en faible quantité	135
5.2.4	Interprétation des résultats d'expériences préparatives en présence de substances organiques	138
5.2.4.a	Oxydation électrochimique de Mn^{2+} en présence d'acide benzoïque	138
5.2.4.b	Oxydation électrochimique de Mn^{2+} en présence d'acide acétique	146
5.2.4.c	Classification des différents composés organiques étudiés en fonction de leur influence sur l'oxydation électrochimique de Mn^{2+}	147
5.2.5	Etude par voltamétrie cyclique de différentes substances organiques en solution dans H_2SO_4	149
5.2.5.a	Comportement de l'acide benzoïque	149
5.2.5.b	Comportement de l'acide acétique	150
5.2.5.c	Comportement de diverses substances organiques seules	151
5.2.6	Etude par voltamétrie cyclique de l'influence de différentes substances organiques sur l'oxydation de Mn^{2+}	152
5.2.6.a	Etude du couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ en présence d'acide benzoïque	152
5.2.6.b	Etude du couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ en présence d'acide acétique	155
5.2.6.c	Influence de diverses substances organiques sur le couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$	158

5.2.7	Interprétation des résultats de voltamétrie cyclique en présence de substances organiques	159
5.2.7.a	Etude du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} en présence d'acide benzoïque	159
5.2.7.b	Etude du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} en présence d'acide acétique	160
5.2.7.c	Classification des différents composés organi- ques étudiés en fonction de leur influence sur le couple Mn^{2+}/Mn^{3+}	160
Chapitre 6	DISCUSSION ET CONCLUSION	163
6.1	Catalyse	163
6.2	Pertes de courant	167
6.3	Conclusion	170
	ANNEXE	173
	REFERENCES	175
	LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS	179
	CURRICULUM VITAE	

RESUME

Parmi les différentes voies d'oxydation de substances organiques, les procédés électrochimiques peuvent offrir certains avantages, notamment du point de vue de la sélectivité. Les procédés d'électrosynthèse organique présentent cependant quelques problèmes, comme l'empoisonnement des électrodes résultant du contact de l'électrode avec la matière organique. Pour cette raison sont développés actuellement des procédés indirects, dans lesquels un métal P possédant plusieurs valences est oxydé à l'électrode en P^{n+} , puis réduit par réaction chimique avec le réactant organique, dans un réacteur séparé. Pour que ce procédé soit économiquement rentable, il est indispensable d'avoir des rendements en courant élevés pour l'oxydation électrochimique de P. La présence d'un catalyseur est donc souvent nécessaire. D'autre part, et bien qu'il soit généralement de moindre importance, le problème lié à la présence de matières organiques subsiste, puisque des traces de matière organique sont toujours entraînées lors de la séparation des deux phases.

Pour l'oxydation électrochimique du manganèse (II) dans H_2SO_4 88 % à 85 °C, le catalyseur utilisé dans la littérature est l'argent (I). Ce travail a montré que les rendements en courant pouvaient être augmentés d'un facteur 2.5 et la sélectivité d'un facteur supérieur à 10, avec une faible concentration d'argent (I) dans l'électrolyte. Les résultats obtenus ont permis d'expliquer l'effet catalytique à partir d'un modèle de diffusion, avec une réaction chimique instantanée entre Ag^+ et Mn^{2+} , selon le schéma suivant:



La présence d'argent permet de transformer l'oxydation du manganèse (II), contrôlée par le transfert de charges sur une électrode de platine, en une oxydation contrôlée par la diffusion sur une électrode d'argent.

Ces résultats peuvent être extrapolés à d'autres paires catalyseur/porteur de charge: l'action d'un catalyseur sera d'autant plus importante que la constante électrochimique du porteur de charge est faible; elle sera d'autant plus efficace que la constante électrochimique du catalyseur est élevée, et que sa vitesse de réaction chimique avec le porteur de charge est rapide.

Le problème des pertes de courant apparaissant lors de la régénération du manganèse (II) a été étudié par introduction dans l'électrolyte pur de faibles quantités de composés organiques connus. La détermination qualitative et quantitative des gaz dégagés lors de l'oxydation de suspensions de sulfate de manganèse, ont montré que la matière organique était soit inerte vis-à-vis de l'oxydation du manganèse (substances du groupe A), soit totalement oxydée, chimiquement et électrochimiquement, en CO et CO₂, sans inhiber l'oxydation du manganèse à la surface de l'anode (substances du groupe B). Aucun empoisonnement d'électrode n'a été observé dans les conditions étudiées, à savoir H₂SO₄ 88 % à 85 °C.

La voltamétrie cyclique a permis de confirmer l'oxydation de Mn²⁺ à la surface du platine en présence de composés organiques des groupes A et B, ainsi que l'existence d'une réaction chimique relativement rapide avec les différentes substances appartenant au groupe B.

1 INTRODUCTION

Un certain nombre d'oxydations de composés organiques se font actuellement au niveau industriel, par voie chimique, au moyen d'un oxydant inorganique, comme par exemple le dioxyde de manganèse, MnO_2 . Après la réaction d'oxydation chimique, le produit de réduction de l'oxydant, qui représente une charge polluante, n'est en général pas recyclé, et doit ensuite être entreposé dans une décharge contrôlée.

Dans le procédé d'oxydation de composés organiques par voie électrochimique indirecte, l'oxydant peut être régénéré [1-2]. L'apport d'énergie électrique remplace alors la consommation de matière première et élimine la production de charge polluante, ce qui peut contribuer à diminuer le prix de revient du produit désiré.

Le développement de ce procédé s'est heurté à plusieurs problèmes, notamment aux faibles rendements électrochimiques, et aux pertes de courant lors du recyclage de l'oxydant [3-4].

Ces différents problèmes ont été étudiés en détail dans ce travail dans le but de remplacer la voie chimique pour l'oxydation du bibenzanthrone par la voie électrochimique indirecte. Ce produit, comme beaucoup d'autres produits aromatiques, est oxydé avec un maximum de sélectivité et de rendement dans l'acide sulfurique de concentration supérieure à 80 %, en présence de MnO_2 [5]. Dans ces conditions d'acidité, le manganèse (IV) réagit pour former le manganèse (III) [6], avant d'oxyder le bibenzanthrone. Le manganèse (III) peut être obtenu à partir de l'oxydation électrochimique du manganèse (II) dans une telle concentration en H_2SO_4 , à une température de travail supérieure à 80 °C [7]. Ces conditions, qui imposent l'emploi d'électrodes de platine ou de métal platiné, ont été respectées pour la réalisation de la partie expérimentale de ce travail.

1.1 Electrochimie directe et indirecte

Dans le cadre de l'électrochimie organique, deux techniques distinctes sont actuellement développées: l'**électrochimie directe** pour laquelle le transfert d'électrons a lieu directement entre le composé organique et l'électrode (figure 1.1.a), et l'**électrochimie indirecte** pour laquelle le transfert d'électrons a lieu d'abord entre un porteur de charge et l'électrode, puis de manière chimique entre le porteur de charge et le composé organique (figure 1.1.b,c).

Cette réaction chimique peut s'effectuer soit dans le même réacteur que l'électrolyse (procédé "in cell", fig. 1.1.b), soit dans un réacteur séparé (procédé "ex cell", fig.1.1.c).

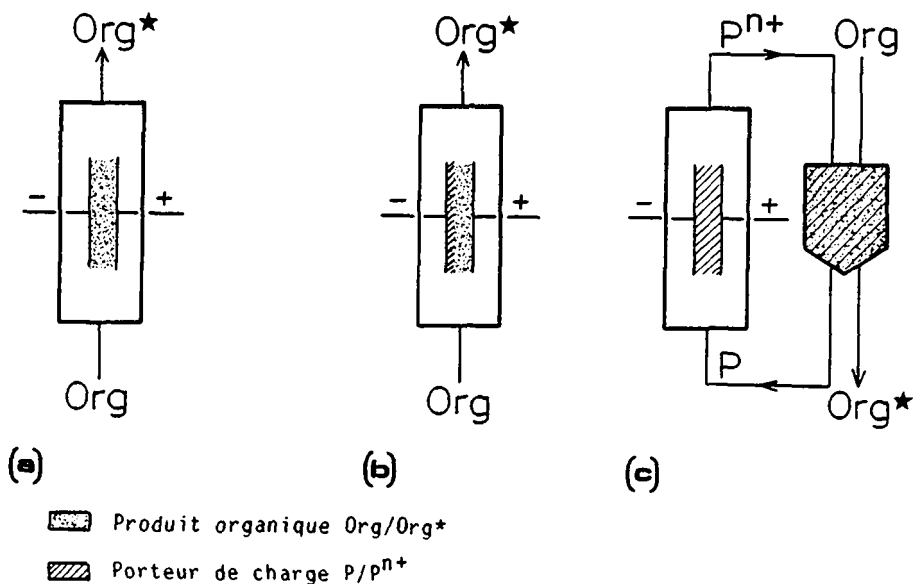
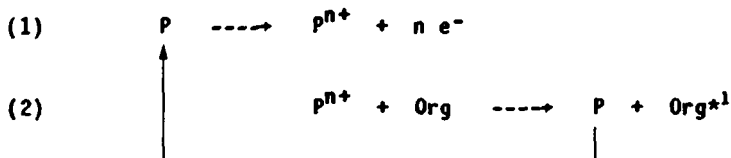


Figure 1.1: schéma des différents procédés d'électrosynthèse organique pour l'électrochimie directe (a) et pour l'électrochimie indirecte in-cell (b) et ex-cell (c) .

La comparaison de ces différents schémas montre que la complexité et l'investissement pour les 2 premiers procédés sont moindres que pour le 3ème. Cependant, de nombreux problèmes résultent généralement du contact de la phase organique avec les électrodes, notamment une mauvaise sélectivité pour l'oxydation du porteur de charge [8], ainsi qu'une perte d'activité des électrodes [8-9]. De plus, ces deux procédés ne sont applicables que dans des cas très limités. Pour ces différentes raisons, le procédé électrochimique indirect "ex-cell", malgré sa plus grande complexité, semble plus prometteur pour accéder au niveau industriel.

1.2 Présentation du procédé global

Dans le procédé d'électro-oxydation organique "ex-cell", présenté dans la figure 1.2, les deux réactions principales sont:



La réaction d'oxydation du porteur de charge (1) s'effectue dans le réacteur électrochimique, alors que la réaction d'oxydation du composé organique (2) a lieu dans le réacteur chimique.

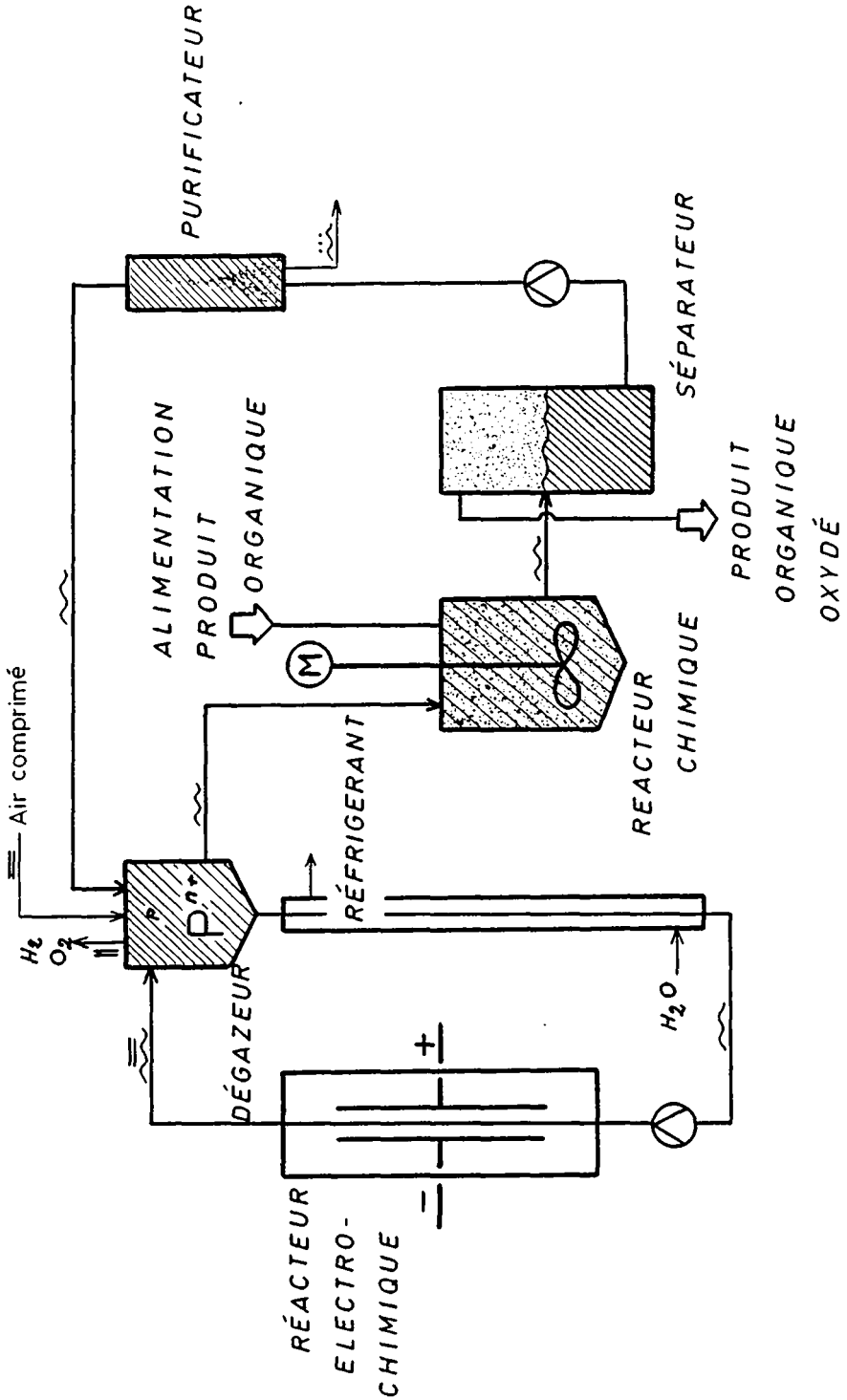
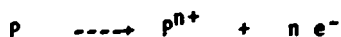


Figure 1.2: schéma du procédé électrochimique ex cell.

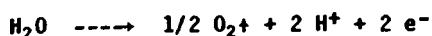
Les réactions principales et secondaires intervenant dans ce procédé sont indiquées ci-dessous:

(1) Réactions électrochimiques

Anode



Réaction principale: oxydation du porteur de charge



Réaction compétitive: décomposition de H_2O

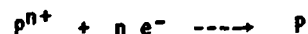


Réaction parasite: oxydation des composés organiques en trace dans l'électrolyseur

Cathode



Réaction principale: réduction des protons

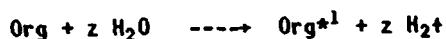


Réaction compétitive: réduction du porteur de charge oxydé (pour un électrolyseur sans diaphragme)

(2) Réaction chimique



(3) Réaction globale du procédé



pour un rendement et une sélectivité supposés = 100 %

1.3 Intérêt du procédé

L'intérêt de ce procédé provient principalement de deux facteurs: la régénération de l'oxydant et le choix du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} (ou Mn^{2+}/Mn^{4+} selon les conditions réactionnelles) comme porteur de charge. Les avantages de la régénération et du choix du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} sont décrits ci-dessous, ainsi que les inconvénients du procédé, qui sont beaucoup plus généraux.

Avantages

Régénération

- pas de consommation de matière première, et pas de charge polluante à éliminer
- récupération possible de l'hydrogène dégagé à la cathode dans le cas d'une cellule à diaphragme.

Choix du couple Mn^{2+}/Mn^{3+}

- prix faible par rapport aux autres porteurs de charge couramment utilisés (par exemple Ce, Co)
- bonne sélectivité vis-à-vis de nombreux composés organiques, principalement pour la synthèse des aldéhydes aromatiques [9-10]
- oxydation de Mn^{2+} possible dans un large domaine d'acidité, ce qui facilite l'adaptation aux conditions de la réaction chimique [7,9-10]. A température élevée, on forme principalement Mn^{4+} dans $[H_2SO_4] < 50 \%$, alors que dans $[H_2SO_4] > 50\%$, on forme Mn^{3+}
- possibilité de travailler sans diaphragme pour $[H_2SO_4] < 50 \%$ [11]. Mn^{4+} réagit en effet très rapidement pour former MnO_2 , insoluble, et ne peut ainsi plus se réduire à la cathode
- grande stabilité chimique de Mn^{3+} ou Mn^{4+} en solution aqueuse [6]
- bonne connaissance des procédés d'oxydation classiques s'effectuant avec MnO_2 .

Inconvénients

- les rendements électrochimiques pour l'oxydation des porteurs de charge seuls sont faibles [12-14]
- les pertes de courant, dues à la présence de substances organiques en traces, sont importantes lors du recyclage [15]
- l'électrochimie industrielle étant un domaine relativement récent, il n'existe pas encore de réacteur électrochimique commercialisé adapté aux productions de gros tonnage
- les matériaux d'électrodes sont très coûteux, notamment pour les conditions extrêmes où seuls le platine et les métaux platinés ne se corrodent pas.

Les recherches actuellement en cours tendent à pallier à ces différents inconvénients:

- (a) emploi de catalyseur pour l'oxydation des porteurs de charge [16-18]
- (b) étude des mécanismes de pertes de courant lors du recyclage
- (c) développement de nouveaux types de réacteurs électrochimiques [19]
- (d) recherche de divers alliages ou films pour les électrodes [19]

Ce travail s'attachera principalement à développer les points (a) et (b), relatifs à la catalyse et aux pertes de courant.

1.4 But du travail

Le but de ce travail, consacré exclusivement à la régénération électrochimique du porteur de charge, est d'expliquer et de quantifier l'action du catalyseur sur le rendement et la sélectivité pour la production électrochimique de Mn^{3+} , ainsi que l'action des différents composés organiques en petites quantités, agissant comme inhibiteurs.

L'influence du catalyseur, Ag^+ , sur les rendements électrochimiques pour l'oxydation du porteur de charge, Mn^{2+} , sera étudiée au moyen d'électrolyses préparatives, puis de la voltamétrie cyclique, dans le but d'éclaircir le mécanisme d'oxydation catalytique et de déterminer les paramètres cinétiques pour l'oxydation électrochimique de Mn^{2+} et de Ag^+ .

D'autre part, les rendements électrochimiques diminuent fortement lors du recyclage de l'électrolyte, et peuvent même s'annuler, pendant une durée de temps importante. Ces pertes de courant, provoquées par l'entraînement de traces de matière organique dans le réacteur électrochimique, seront étudiées par analyses qualitatives et quantitatives des gaz dégagés lors des expériences préparatives. L'influence des produits organiques en solution sur l'oxydation de Mn^{2+} sera également étudiée par voltamétrie cyclique pour confirmer ou infirmer l'empoisonnement de l'anode résultant de la matière organique.

2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les travaux de recherche menés actuellement sur l'électrosynthèse de composés organiques utilisant des oxydants inorganiques régénérables, traitent principalement soit de la réaction électrochimique, soit de la réaction chimique du procédé ex-cell. Peu de travaux englobent à la fois la réaction électrochimique et chimique, en effectuant le recyclage du porteur de charge.

Bien que la réaction chimique du procédé dépasse le cadre de ce travail, quelques travaux concernant des oxydations organiques par Mn^{3+} ou Mn^{4+} qui suscitent l'intérêt de développer un tel procédé avec recyclage sont mentionnés ci-après.

Dans l'acide sulfurique de diverses concentrations, Mn^{3+} et Mn^{4+} (généralement sous forme de MnO_2) sont des oxydants polyvalents, très bien adaptés à la préparation de différentes classes de produits organiques aromatiques, notamment des aldéhydes, des acides carboxyliques et des quinones.

Aldéhydes

L'oxydation du toluène par un oxydant régénéré électrochimiquement a été décrite par Ibl [20,21]. Dans le premier travail [20], l'oxydant utilisé pour la préparation de la benzaldéhyde est Ce^{4+} , dans $HClO_4$, 5 M. L'électrolyse de Ce^{3+} dans une cellule sans diaphragme donne des rendements électriques d'environ 90-95 %. La réaction chimique dans les mêmes conditions donne des rendements très semblables. Sur la base de ces résultats, l'auteur a procédé à une analyse économique complète d'un procédé ex-cell pour la production de 2000 to/an de benzaldéhyde. Le prix calculé (1979) pour la production d'une tonne d'aldéhyde s'élève à 2160 Fr par la voie électrochimique,

alors qu'il est de 4500 Fr, par la voie chimique. L'auteur conclut ainsi à l'intérêt présenté par le procédé électrochimique dans la production de la benzaldéhyde, tout en relevant que le choix de l'acide perchlorique n'est pas désirable, en raison des aspects de sécurité.

Une alternative à ce système rédox a ensuite été étudiée [21]. L'oxydant est Co^{3+} , dans H_2SO_4 6.75 M. Ce porteur de charge s'oxyde avec des rendements électriques inférieurs à 70 %; de plus, il s'est avéré moins sélectif que Ce^{4+} pour la réaction chimique; les rendements en produits s'élèvent malgré tout à 85 %. Le système $\text{Co}^{3+}/\text{H}_2\text{SO}_4$, qui présente 2 avantages par rapport à $\text{Ce}^{4+}/\text{HClO}_4$ (électrolyte non dangereux en présence d'organique et prix moins élevé), s'est avéré économiquement nettement moins rentable que ce dernier. Il reste cependant à priori plus économique que la voie chimique.

L'oxydation des xylènes, décrite dans un travail mené par Udupa [9], a été étudiée pour les différents isomères (ortho, méta, para). Après électrolyse d'une suspension de $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ de MnSO_4 dans H_2SO_4 55 %, à 50 °C, les xylènes sont additionnés à une température variant entre 25 et 40 °C. A la fin de la réaction chimique, l'aldéhyde est isolé. Les rendements globaux, représentant le rapport du courant théorique requis pour l'aldéhyde isolé sur le courant consommé pour l'oxydation de Mn^{2+} , atteignent 45 % pour les positions ortho et para, et 35 % pour la position méta. A température supérieure à 40 °C, les produits obtenus sont résineux et la formation d'acide toluïque a lieu.

Quinones

La 1,4 benzoquinone, servant avant tout à la fabrication de l'hydroquinone, est obtenue dans le procédé industriel par oxydation de

l'aniline par le dioxyde de manganèse (Amérique, Eastman Chemical Corp.) ou par l'acide chromique (Europe, Usines du Rhône) dans l'acide sulfurique. Le procédé d'oxydation par MnO_2 utilise chaque année ~50'000 to/an de minerai de manganèse (1978, [22]).

Le dioxyviolanthrone est également préparé à l'échelle industrielle par oxydation du bibenzanthrone en présence de MnO_2 dans l'acide sulfurique concentré à température contrôlée ($T < 50^\circ C$).

Pour illustrer l'avantage économique que peut présenter le procédé électrochimique par rapport au procédé chimique pour l'oxydation du bibenzanthrone, on a comparé, de manière très approximative, les frais de production pour les deux voies, en ne considérant que le prix des matières premières.

Par voie chimique, l'oxydation d'une tonne de bibenzanthrone (PM 458) dans les conditions réactionnelles actuelles, nécessite 1.3 to de MnO_2 (PM 92), 15.0 to d'acide sulfurique concentré, puis 8 to de chaux vive pour la neutralisation de l'acide résiduaire. Les coûts de MnO_2 (~1 Fr/kg), de l'acide (~0.2 Fr/kg) et de la chaux (~0.1 Fr/kg) utilisés s'élèvent à ~ 5100 Fr/to de produit de départ.

Par voie électrochimique, et pour un rendement électrique global de 70 % et une tension de 5 V, l'oxydation de Mn^{2+} nécessaire consomme ~3350 kWh, ce qui représente ~335 Fr/to de produit de départ.

Pour une comparaison correcte, il serait évidemment nécessaire de prendre en compte les frais d'investissement, nettement supérieurs pour le procédé électrochimique. La différence des frais des matières premières est cependant si importante qu'elle ne sera, et de loin, pas compensée par le coût de fabrication plus élevé du procédé électrochimique.

Ces différents travaux ont montré qu'il était à priori rentable de régénérer les sels de Mn^{2+} , sous-produits de l'oxydation chimique. Ils ont prouvé l'intérêt potentiel d'une telle méthode de fabrication, et soulèvent la nécessité d'améliorer les connaissances, d'une part, de l'effet d'un catalyseur sur les rendements électrochimiques, et d'autre part, de l'effet des produits organiques entraînés avec l'électrolyte sur la régénération électrochimique du porteur de charge.

Les paragraphes suivants résument dans l'ordre chronologique de parution les travaux importants sur la catalyse, ayant pour but l'augmentation des rendements électrochimiques [7,13-14,16-18], ainsi que sur les pertes de courant, dues à la régénération du porteur de charge et à l'empoisonnement des électrodes par la présence de composés organiques [3,15,18].

2.1 Catalyse

D'une manière générale, l'oxydation électrochimique d'un porteur de charge P s'effectue avec un faible rendement: d'une part, les courants limites sont faibles, d'autre part, le transfert de charge peut être très lent. La réaction compétitive est la réaction de décomposition de H_2O .



Dans le but d'améliorer ces rendements électrochimiques, certains auteurs ont procédé à l'addition dans l'électrolyte de faibles quantités de sels d'un autre métal, comme Ag^{+} , et ont observé un effet catalytique très net. Les plus importants de ces travaux sont résumés ici, séparément, puis sont regroupés dans le tableau 2.1. Les rendements obtenus pour les différentes conditions figurent dans ce tableau.

Comninellis et Plattner [13] ont étudié l'effet de faibles quantités de Ag^+ sur l'oxydation de Co^{2+} en Co^{3+} . Les différents paramètres observés ont permis la détermination des conditions de travail optimales pour l'oxydation de Co^{2+} en Co^{3+} , notamment en ce qui concerne la quantité de catalyseur nécessaire ($[\text{Ag}_2\text{SO}_4] \approx 1.8 \times 10^{-3} \text{ M}$) et la concentration en acide sulfurique ($[\text{H}_2\text{SO}_4] \approx 40 \text{ \% poids}$). L'effet catalytique de Ag^+ a été prouvé expérimentalement, et l'hypothèse émise est que Ag^{2+} formé à l'anode agit comme porteur de charge pour l'oxydation de Co^{2+} .

Le deuxième travail [7], reporte les résultats obtenus à partir d'expériences préparatives et analytiques (électrode tournante) pour le couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, dans H_2SO_4 $\sim 16 \text{ M}$, sur une anode de Pt.

Les résultats obtenus par électrode tournante ont montré que Mn^{2+} ne pouvait être oxydé, dans les conditions utilisées, qu'à température élevée. Ag^+ peut également être oxydé, avec une constante de vitesse électrochimique sur le platine beaucoup plus élevée que celle de Mn^{2+} . Ag^+ a donc un effet catalytique sur l'oxydation de Mn^{2+} au potentiel de 1.6 V par rapport à l'électrode de référence $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$. Les résultats obtenus par électrolyses préparatives ont confirmé les résultats analytiques en montrant une augmentation du rendement avec la température, accompagnée d'une diminution de la formation d'oxygène et d'acide persulfurique. Ces résultats ont d'autre part montré qu'en travaillant avec une suspension de MnSO_4 en présence de Ag^+ , il est possible d'obtenir de bons rendements ($\eta = 93 \text{ \%}$) jusqu'à un taux de conversion élevé ($X = 80 \text{ \%}$).

Un travail sur l'oxydation de Ce^{3+} en Ce^{4+} dans H_2SO_4 5 M, à $\sim 20^\circ$, a été présenté par Oehr [14]. Le Ce^{3+} est difficilement oxydable électrochimiquement dans ces conditions. Ces bas rendements sont dus à une très faible solubilité du sulfate de cérium, provoquant une limitation importante par le transfert de matière. Il est donc

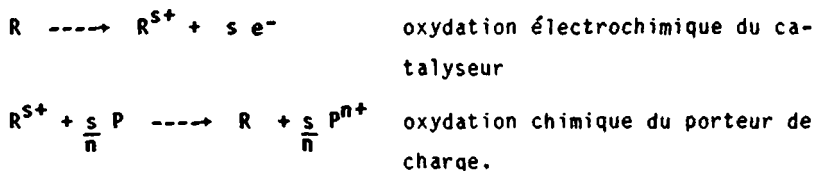
nécessaire d'ajouter à l'électrolyte une quantité catalytique d'un autre métal, plus soluble dans le milieu réactionnel. Ce travail rapporte les résultats obtenus pour l'oxydation électrochimique de Ce^{3+} en Ce^{4+} , en présence de différents métaux (Ag^+ , Co^{2+}). Oehr a montré expérimentalement l'effet synergique de Ag^+ et Co^{2+} pour l'oxydation de Ce^{3+} , mais n'explique pas le phénomène de catalyse.

La technique de voltamétrie cyclique a été utilisée dans deux travaux de Pletcher, portant sur l'étude des couples $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ et $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ [17], et $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ [18]. Le premier travail montre que Ag^+ subit une oxydation réversible de $1 e^-$ dans H_2SO_4 40 %, et que le pic d'oxydation anodique de Ag^+ augmente proportionnellement avec la concentration de Co^{2+} ou Mn^{2+} , mais ne varie pratiquement pas avec la concentration de Ag^+ . Il conclut que la vitesse d'oxydation pour Mn^{2+} et Co^{3+} est déterminée par le transport à la surface de l'électrode. En effectuant des électrolyses à potentiel imposé (1.3 V par rapport à $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$), il a confirmé les résultats obtenus dans les 2 travaux cités plus haut [13,7]. Le deuxième travail de Pletcher conclut également à l'effet catalytique de Ag^+ sur l'oxydation de Cr^{3+} en Cr^{6+} , dans H_2SO_4 5 M.

Le dernier travail considéré [16], a servi à étudier l'effet catalytique de Mn^{2+} et Ag^+ , seuls, puis ensemble, sur l'oxydation électrochimique de Ce^{3+} dans H_2SO_4 10 M, à 85°C , sur une anode de Pt. Le Mn^{2+} s'oxyde à l'anode, de même que le Ce^{3+} , mais de plus il peut réagir chimiquement, après s'être oxydé, avec Ce^{3+} . Les 2 courants limites sont ainsi additionnés, et provoquent une augmentation du rendement. Ag^{2+} , formé anodiquement, ne subit pas une réaction chimique assez rapide avec le Ce^{3+} , et décompose l'eau. $\text{Mn}^{2+} + \text{Ag}^+$ ont un effet synergique : Ag^{2+} réagit plus rapidement avec Mn^{2+} qu'avec H_2O , et a donc dans ces conditions aussi un effet catalytique sur l'oxydation de Ce^{3+} .

Discussion

Le phénomène de catalyse a été démontré expérimentalement, et le mécanisme supposé par tous les auteurs résulte de la réaction chimique entre le catalyseur R et le porteur de charge P, et peut être représenté par le schéma ci-dessous:



Dans aucun de ces travaux, cependant, les cinétiques électrochimiques et chimiques intervenant dans ce mécanisme de catalyse n'ont été quantifiées. Dans le présent travail, l'étude des différentes cinétiques chimiques a d'abord été abordée d'une manière théorique, en établissant des modèles simplifiés pour différents cas de cinétiques entre le catalyseur $\text{R}^{\text{S}+}$ et le porteur de charge P. Cette étude constitue le § 3.1. La détermination expérimentale des cinétiques d'oxydation électrochimique de Mn^{2+} et de Ag^+ , ainsi que l'oxydation chimique de Mn^{2+} par Ag^+ fait l'objet de la première partie du travail expérimental. Les résultats correspondants sont relatés au § 5.1.

Auteurs, Journal, Date de parution, Référence	Porteur de charge	Electrolyte	i ou E	η [%]	X [%]
COMNINELLIS, PLATTNER JAVET J. Appl. Electrochem. 1979, [13]	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$	H_2SO_4 5.3.M + Ag_2SO_4 0.5 M	50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	42 70	80
COMNINELLIS, PLATTNER J. Electrochem. Soc. 1982, [7]	$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$	H_2SO_4 15.3M + Ag_2SO_4 0.006M	50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	32 ⁽¹⁾ 93	50 80
OEHR, WHITCOMBE Electrochem. Soc. 1982 Meeting 161 Abstract n° 397, [14]	$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$	H_2SO_4 ~5 M + CoSO_4 0.7M + AgNO_3 0.004M + $\text{CoSO}_4 + \text{AgNO}_3$	100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	3 17 6 78	3 24 6 99
PLETCHER, BOARDMAN LIN CAI J. Electroanal. Chem. 1983, [17]	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$	H_2SO_4 5.3 M + Ag_2SO_4 0.01M	1.3 V 1.2 V		
PLETCHER, LIN CAI J. Electroanal. Chem. 1983, [18]	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$	H_2SO_4 5 M + Ag_2SO_4 0.01M	1.3 V		
COMNINELLIS, PLATTNER J. Appl. Electrochem. 1983, [16]	$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$	H_2SO_4 10 M + MnSO_4 $2\cdot 10^{-2}$ + Ag_2SO_4 $5\cdot 10^{-2}$ + $\text{MnSO}_4 + \text{Ag}_2\text{SO}_4$	50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	20 55 20 80	50 50 50 50

⁽¹⁾ H_2SO_4 16.9 M

Tableau 2.1: résumé des principales publications concernant la catalyse. Dans tous les cas, l'anode utilisée était en Pt.

2.2 Pertes de courant

Dans les procédés électrochimiques indirects ex-cell appliqués à l'oxydation de substances organiques, le porteur de charge est recyclé après séparation d'avec la phase organique. La régénération du porteur de charge recyclé ne s'effectue pas, dans la plupart des cas, avec les mêmes rendements que l'oxydation du porteur de charge pur, c'est-à-dire lors de la première électrolyse.

Un travail mené par Udupa et publié en 1960 [10] mentionnait déjà ces pertes de courant lors du recyclage, et préconisait une distillation sous vide avant la régénération.

Les récentes publications concernant les pertes de courant et/ou l'empoisonnement des électrodes (caractérisé par une augmentation du rendement en oxygène) sont résumées ici, puis récapitulées dans le tableau 2.2.

Selon Kuhn [3], beaucoup de travaux publiés traitent des avantages du procédé électrochimique ex-cell, mais aucun ne mentionne ses inconvénients. Cet auteur relève deux mécanismes pouvant expliquer l'apparition de pertes de courant:

- l'empoisonnement des électrodes; dans ce cas, la surtension d'oxydation du porteur de charge est augmentée sélectivement
- l'oxydation des substances organiques entraînées avec l'électrolyte; l'oxydation est probablement complète, avec dégagement de CO_2 .

Se basant sur le travail de Mizuguchi, Kuhn [3] a étudié la diminution de rendement lors de la réoxydation de Cr^{3+} , après l'oxydation chimique par Cr^{6+} de l'amide de l'acide o-toluènesulfonique en

saccharine. La solution de Cr^{6+} contenait CrO_3 en concentration 1 M dans H_2SO_4 6 M. L'oxydation de Cr^{3+} en Cr^{6+} était effectuée dans une cellule à compartiments, à 55 °C. Il a obtenu les courbes reportées à la figure 2.1.

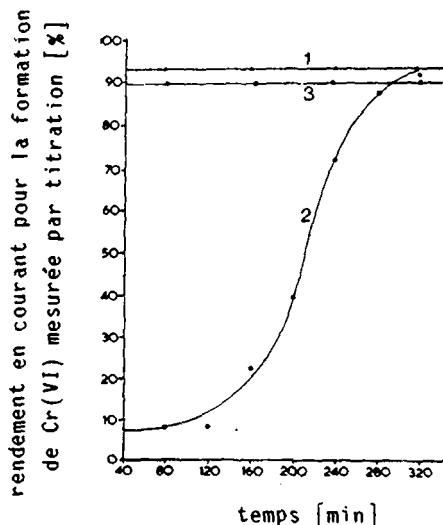


Figure 2.1: rendements en courant pour la régénération de solution de Cr^{3+} ; (1,3): solutions de contrôle; (2): solution contaminée; courant total: 30 A, densité de courant: $15 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$.

La courbe n°1 a été obtenue avec une solution pure; la courbe n°2 avec une solution contenant des traces de matière organique; la courbe n°3 avec une solution pure, en conservant toujours la même anode, ceci pour éliminer l'hypothèse d'une dégradation de l'électrode ou de la formation d'un blocage permanent de la surface. De plus, une analyse microscopique de la surface après un certain temps d'électrolyse a révélé de notables différences entre les solutions pures et la solution contenant des traces de matière organique. Une analyse partielle des gaz pour la solution impure a révélé la présence de CO_2 dans l'abondant dégagement de gaz observé durant le début de l'électrolyse (supposé être constitué en majeure partie de O_2). Ces constatations prouvent l'existence des deux mécanismes mentionnés plus haut: une partie des pertes de courant est due à un

empoisonnement temporaire de l'anode, agissant sélectivement pour favoriser le dégagement de O_2 par rapport à la réoxydation de Cr^{3+} , l'autre partie des pertes est due à une oxydation à l'anode de substances organiques en CO_2 et H_2O principalement.

Un deuxième travail, présenté par Comninellis et Plattner [15] a étudié l'influence de substances organiques sur la perte de courant lors de l'oxydation de Mn^{2+} dans H_2SO_4 15.3 M. Ce travail établit la relation entre la charge d'induction Q_{ind} et la charge nécessaire pour la combustion complète de l'organique présent, Q_{comb} :

$$Q_{ind} = K \cdot Q_{comb}$$

Q_{ind} représente la charge électrique passée avant que la formation de Mn^{3+} soit observée, c'est-à-dire pendant la période d'induction. Q_{comb} représente la quantité de charges nécessaire à l'oxydation complète de la substance organique en CO_2 et H_2O .

Les composés organiques testés ont été classés en 2 groupes: A et B. Le groupe A contient les composés n'influençant pas la sélectivité de l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} , le groupe B contient les composés influençant cette sélectivité.

Le problème de contamination de l'électrode par une substance organique est également discuté par Pletcher [18], dans un travail consacré à l'oxydation in-cell d'alcool benzylique ou d'anthracène dissout dans un solvant chloré au moyen de Cr^{6+} produit à l'anode en présence de quantités catalytiques de Ag^+ . L'électrolyte était H_2SO_4 3 M. Le rendement en courant, initialement élevé, diminue fortement avec le taux de conversion du produit organique. Après étude du phénomène par voltamétrie cyclique, il attribue cette diminution de rendement à la formation d'un dépôt organique sur l'électrode (empoisonnement) qui favorise le dégagement d'oxygène.

Discussion

Les pertes de courant ont été observées dans de nombreux cas, après que l'électrolyte ait été en contact avec des matières organiques. Les deux mécanismes proposés, à savoir l'empoisonnement d'électrode et la combustion des substances organiques, n'ont été contestés par aucun auteur. Cependant, tous ces travaux ont été menés de manière qualitative, et aucun d'eux ne s'est attaché à effectuer un bilan précis de charges et de matière pendant la phase d'induction. Pour cela, il faut connaître la concentration exacte en substances organiques et procéder à une analyse qualitative et quantitative de la phase gazeuse, pour déterminer d'une part les produits de la combustion, CO et CO₂, et d'autre part l'oxygène provenant de l'empoisonnement de l'électrode.

La marche à suivre, pour la partie de ce travail consacrée à l'influence de produits organiques sur l'oxydation de Mn²⁺ en Mn³⁺ consiste à déterminer le bilan de charges en fonction des 3 réactions possibles:

- le dégagement d'oxygène (empoisonnement de l'électrode)
- les dégagements de CO et CO₂ (combustion des substances organiques)
- la formation de Mn³⁺ (réaction principale)

et à corréler les charges utilisées pour la combustion avec les quantités de substances organiques présentes.

Le développement théorique des deux mécanismes possibles constitue le § 3.2, les résultats expérimentaux, obtenus avec différents types de composés organiques, sont relatés au § 5.2.

Auteurs, Journal, Date de parution, Référence	Porteur de charge	Electrolyte	i ou E	matériau d'anode	η [%]	Propositions et discussion
KUHN, BIRKETT J. Appl. Electrochem. 1979, [3]	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$	H_2SO_4 6 M + o-toluène $\sim 2 \times 10^{-3}$ M	150 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	PbO_2	90 8	Hyp: formation d'un film organique provoquant une oxydation préférentielle de O^{2-} .
COMINELLIS, PLATTNER Electrochem. Soc. 1982 Meeting 161, [15]	$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$	H_2SO_4 15.3M + bibenzan- throne	50 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	Pt	93 5	Etablissement d'une rela- tion entre la conc. d'or- ganique et les charges perdues.
LIN CAI, PLETCHER J. Electroanal. Chem. 1983, [18]	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$	H_2SO_4 5 M + alcool benzylique	1.3 V	Pt		Volt. cyclique: formation d'un film organique provo- quant un dégagement de O_2

Tableau 2.2: résumé des principales publications concernant les pertes de courant

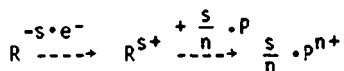
3 ETUDE THEORIQUE

3.1 Catalyse

L'oxydation électrochimique d'un porteur de charge P peut être effectuée à son courant limite, si la valeur de sa constante de vitesse standard électrochimique k_p^0 est grande. Dans ce cas, la concentration de P à l'électrode est nulle, et le facteur limitant de cette "macro-cinétique électrochimique" est la diffusion à travers la couche limite. Le courant limite peut être augmenté dans une certaine mesure par une agitation mécanique plus forte, par un dégagement de gaz à l'électrode, ou par une concentration en P plus élevée. La présence d'un catalyseur pour l'oxydation de ce type de porteur de charge n'influencera pas les rendements électrochimiques de manière importante.

Pour un porteur de charge de faible k_p^0 , il est impossible d'atteindre le courant limite, et les vitesses de la réaction électrochimique sont faibles. L'étape limitante n'est plus ici la diffusion, mais le transfert d'électrons. Deux possibilités se présentent alors pour améliorer ces rendements: changer le matériau de l'anode, ou ajouter un catalyseur R à l'électrolyte. Dans ces deux cas, l'oxydation du porteur de charge a lieu à vitesse plus élevée. En particulier, la présence d'un catalyseur est indispensable dans le cas où il n'est pas possible de changer le matériau d'anode, qui est souvent imposé par des critères de stabilité à la corrosion ou économiques.

L'oxydation du porteur de charges en présence de catalyseur peut être représentée par les relations suivantes:



Par la suite, et pour simplifier l'écriture, on ne considérera que les équivalents de R et de P, représentés par R^+ et P^+ . De plus, on supposera que les coefficients de diffusion pour les formes oxydées et réduites sont égaux, $D_P = D_{P^+}$.

Le catalyseur doit remplir les conditions suivantes:

- avoir un k_R^0 élevé pour la réaction à l'anode
- être capable d'oxyder le porteur de charge
- ne pas décomposer le solvant.

Dans le but de mieux comprendre le phénomène de catalyse lors de l'oxydation du porteur de charge, des modèles simples ont été développés pour différents cas d'oxydation, tout d'abord sans catalyseur, puis en présence d'un catalyseur. Ces modèles ont permis d'établir certaines relations, basées sur des bilans de matière et sur des équations de flux.

3.1.1 Oxydation électrochimique du porteur de charge sans catalyse

La seule espèce électrochimiquement active dans l'électrolyte est le porteur de charge P. La réaction électrochimique de P peut être contrôlée par la diffusion et s'effectuer au courant limite i_L ou être contrôlée par le transfert de charge à l'électrode. Selon le modèle de diffusion de Nernst, le gradient de concentration de P dans la couche limite peut prendre les allures des figures 3.1 a et b.

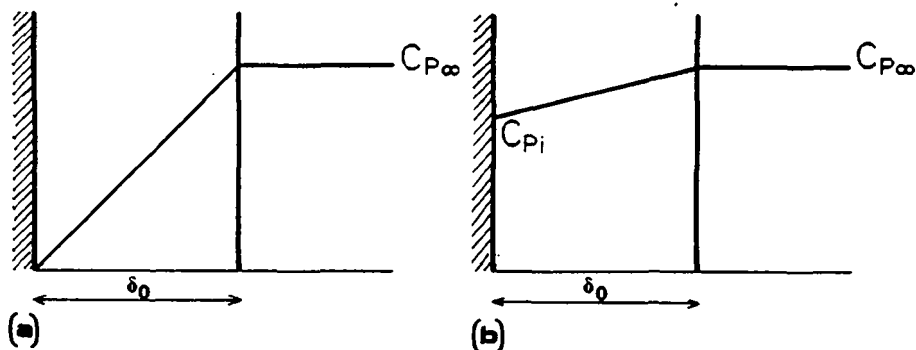


Figure 3.1: modèle de diffusion de Nernst pour la réaction électrochimique de P, (a) contrôlée par la diffusion, (b) contrôlée par le transfert de charges; δ_0 : couche hydrodynamique.

Le flux de P pénétrant dans la couche de diffusion peut être exprimé par la première loi de Fick:

$$J_P = -D_P \frac{C_{P\infty} - C_{Pi}}{\delta_0} = -K_m(C_{P\infty} - C_{Pi}) \quad (3.1.1)$$

Si la constante de vitesse de la réaction électrochimique k^0_P est élevée (fig. 3.1.a), C_{Pi} s'annule et l'oxydation se fait au courant limite:

$$i_L = \frac{nFD_P \cdot C_{P\infty}}{\delta_0} \quad (3.1.2)$$

Dans ce cas, le flux de P parvenant à l'électrode est proportionnel à la concentration de P en solution et inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche de diffusion. Celle-ci peut être réduite dans une certaine mesure par augmentation de l'agitation.

Si k_p^0 est faible (fig. 3.1.b) il est impossible d'atteindre les courants limites calculés selon (3.1.2). Le flux de P entrant dans la couche de diffusion peut également être calculé selon la loi de Fick, mais dans ce cas C_{pi} n'est plus égal à 0. La résistance au transfert de charge ne peut plus être négligée par rapport à la résistance de diffusion.

Par exemple, en faisant passer la concentration de P à l'interface (C_{pi}) de 0 (k_p^0 élevé) à $0.9 \cdot C_{p\infty}$ (k_p^0 faible), le flux de matière ou la densité de courant pour cette oxydation diminue d'un facteur 10.

La nécessité d'introduire un catalyseur est donc d'autant plus grande que k_p^0 est faible, ou que la concentration d'interface C_{pi} est élevée.

L'augmentation de la vitesse d'oxydation de P due à la présence d'un catalyseur est caractérisée par le facteur d'accélération E:

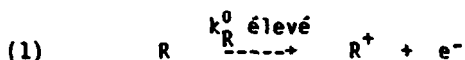
$$E = \frac{J_p^* \text{ (avec réaction chimique)}}{J_p \text{ (sans réaction chimique)}} \quad (3.1.3)$$

On discutera le phénomène de la catalyse pour 3 cas de cinétiques chimiques entre le porteur de charge P et le catalyseur R:

- réaction chimique instantanée
- réaction chimique rapide
- réaction chimique lente

3.1.2 Oxydation électrochimique du porteur de charge avec catalyse

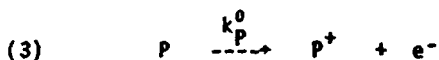
Considérons l'oxydation électrochimique du catalyseur R:



suivie d'une réaction chimique irréversible avec le porteur de charge P:



Le porteur de charge P peut posséder un k_p^0 proche de 0, donc se comporter comme une substance électrochimiquement inerte. Dans ce cas, les équations (1) et (2) suffisent à rendre compte de l'oxydation. Par contre, si k_p^0 est élevé, P peut également être oxydé à l'anode selon:



(a) Réaction chimique instantanée

Dans le cas d'une réaction chimique instantanée entre R^+ et P, ces deux espèces ne peuvent pas exister simultanément, et toute la réaction se déroule sur un plan (figure 3.2).

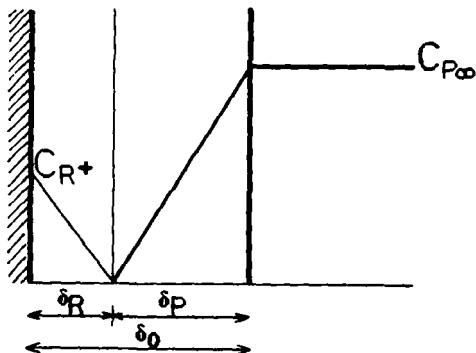


Figure 3.2: profil des concentrations pour une réaction instantanée entre P et R^+ . δ_R : couche de diffusion de R^+ ; δ_P : couche de diffusion de P.

A partir de la fig. 3.2, nous pouvons poser les bilans suivants:

Les flux de R^+ et de P vers le plan de la réaction doivent être égaux à l'état stationnaire:

$$\frac{D \cdot C_{R^+i}}{\delta_R} = \frac{D \cdot C_{P\infty}}{\delta_p} \quad (3.1.4)$$

La concentration de la forme oxydée R à l'électrode, C_{R+i} , n'est pas connue. Pour la déterminer, on considère que:

$C_{R\infty} = C_R$ sur le plan de réaction: en effet, pour une réaction instantanée, le flux de R^+ est obligatoirement nul à l'intérieur de δ_p , ce qui implique que le flux de R dans δ_p est également nul; dans le cas contraire, on serait en état instationnaire. Ceci entraîne que $C_{R+i} = C_{R\infty}$, car l'égalité des flux des formes oxydées et réduites doit être respectée (figure 3.3).

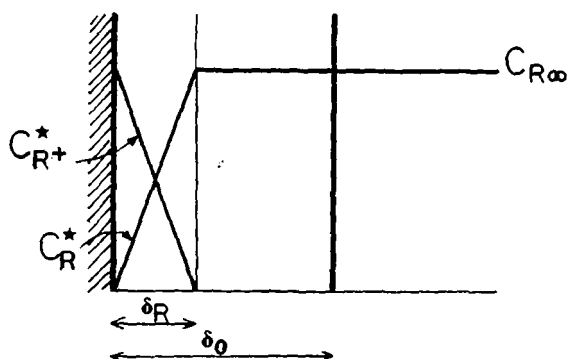


Figure 3.3: comparaison des profils de concentration pour les espèces R et R^+ , dans la couche de réaction δ_R .

Le facteur d'accélération E pour l'oxydation de P est égal au rapport des gradients de concentration, donc de l'épaisseur des couches de diffusion pour l'espèce P , sans et avec réaction chimique (figure 3.4). Si P et R , isolément, s'oxydent à leur courant limite:

$$E = \frac{\delta_0}{\delta_p} = 1 + \frac{D \cdot C_{R^+i}}{R \cdot D_p \cdot C_{p\infty}} \quad (3.1.5)$$

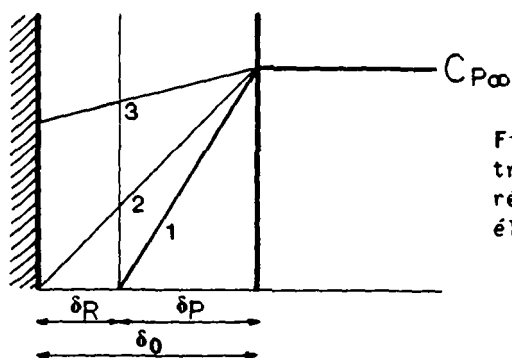


Figure 3.4: profil de concentration de P avec (1) et sans réaction chimique, pour k_p^0 élevé (2) et faible (3) .

Puisque R est généralement utilisé en quantité catalytique, $C_{R\infty} \ll C_{p\infty}$ et $\delta_R \ll \delta_p$, donc $E=1$. L'action du catalyseur n'est que peu marquée (rapport des pentes des courbes 1 et 2). Par contre, si l'oxydation de P sans catalyse ne peut pas s'effectuer au courant limite, en raison d'une valeur de k_p^0 trop faible, le facteur d'accroissement E n'est plus égal à δ_0/δ_p , car la concentration de l'espèce P à l'électrode, C_{pi} , n'est plus nulle. Le facteur d'accélération devient alors:

$$E = \frac{j_p^*}{j_p} = \frac{D_p \cdot \frac{C_{p\infty}}{\delta_p}}{D_p \cdot \frac{C_{p\infty} - C_{pi}}{\delta_0}} = \frac{\delta_0}{\delta_p} \cdot \underbrace{\left[\frac{C_{p\infty}}{C_{p\infty} - C_{pi}} \right]}_{\xi} \quad (3.1.6)$$

ξ représente le rapport, sans catalyse, de la concentration de P en solution sur la différence de concentration de P, en solution et à l'interface de l'électrode:

$$\xi = \frac{C_{P\infty}}{C_{P\infty} - C_{Pi}} \quad (3.1.7)$$

La valeur de $1/\xi$ est comprise entre 0 et 1, et la nouvelle expression pour E, qui est fonction de C_{Pi} , devient:

$$E(C_{Pi}) = \xi \cdot \frac{\delta_0}{\delta_P} \quad (3.1.8)$$

si l'épaisseur de la couche hydrodynamique δ_0 reste la même, avec ou sans réaction chimique (rapport des pentes des courbes 1 et 3 de la fig. 3.4).

A partir des équations (3.1.5) et (3.1.6), on peut écrire la relation suivante:

$$J_P^* = J_P \cdot \underbrace{\left(1 + \frac{D_R \cdot C_R}{D_P \cdot C_{P\infty}}\right)}_E \cdot \xi \quad (3.1.9)$$

relation analogue à celle développée par Antropov et Zhischenko pour décrire l'oxydation ou la réduction d'une substance organique par un catalyseur [23]. Si $\xi = 1$, c'est-à-dire si $C_{Pi} = 0$:

$$\eta_{Org}^* = \eta_{Org} \cdot \left(1 + \frac{n_R \cdot D_R \cdot C_R}{n_{Org} \cdot D_{Org} \cdot C_{Org}}\right) \quad (3.1.10)$$

Cette relation d'Antropov et Zhischenko s'applique au cas particulier d'une réaction chimique instantanée, pour lequel la réaction électrochimique de la substance organique sans catalyse s'effectue au courant limite.

L'équation (3.1.9) peut être écrite sous une forme plus simple, si $D_R = D_P$:

$$J_P^* = J_P \cdot \left(\frac{C_{P\infty} + C_{R\infty}}{C_{P\infty}} \right) \cdot \xi \quad (3.1.11)$$

qui fait apparaître la relation directe entre la concentration ou la solubilité de R et le flux en présence de catalyseur.

Ces relations conduisent aux constatations suivantes:

- en diminuant δ_0 par une augmentation de l'agitation, on déplace le plan de la réaction vers l'électrode (3.1.4)
- la valeur de k_p^0 en présence de R n'a aucune influence sur la vitesse d'oxydation de P, puisque la totalité de P s'oxyde chimiquement avec R^+ avant de parvenir à l'électrode, mais le facteur d'accélération sera d'autant plus grand que ξ tend vers l'infini, c'est-à-dire que C_{Pi} tend vers $C_{P\infty}$ (3.1.6)
- la concentration du catalyseur R est en relation directe avec l'augmentation du flux total, donc de la quantité de P^+ formée, ce qui peut être de grande importance si l'espèce P est très faiblement soluble (3.1.9).

(b) Réaction chimique rapide

On considère que la totalité de la réaction chimique entre le catalyseur et le porteur de charge se déroule dans la couche de réaction δ_r , d'épaisseur inférieure à δ_0 , et non plus sur un plan. Dans un premier temps, on admet que P est électrochimiquement inerte et que son oxydation ne peut avoir lieu que par l'intermédiaire du catalyseur. Deux cas seront traités:

- P, en grand excès, n'est pas limitant pour l'oxydation dont la cinétique ne dépend que de R
- l'oxydation est très rapide, si bien que la diffusion de P vers la couche de réaction intervient.

Dans un deuxième temps, l'oxydation de P pourra se faire par l'intermédiaire du catalyseur et directement à l'électrode. La vitesse résultante sera la somme des deux phénomènes.

Oxydation catalytique de P en excès

Le profil des concentrations au voisinage de l'électrode est donné par la figure 3.5.

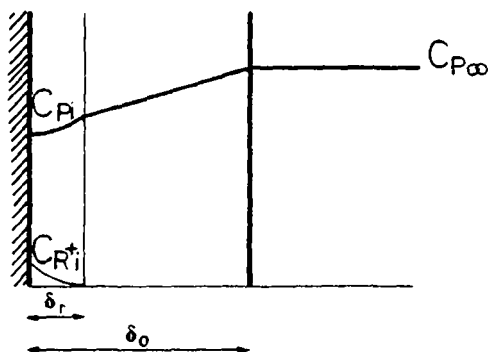


Figure 3.5: profil des concentrations pour une réaction rapide entre P et R^+ dans le cas où P est en grand excès par rapport à R. δ_r : couche de réaction.

C_{pi} étant approximativement égal à $C_{p\infty}$, la cinétique d'oxydation est du 1^{er} ordre. Le facteur d'accélération est infiniment grand, puisque P est électrochimiquement inerte et que sans catalyseur, $C_{pi} = C_{p\infty}$.

A l'état stationnaire, la quantité de R^+ formée à l'électrode est égale à la quantité de R^+ disparue par réaction chimique; d'autre part, $C_{Ri} = C_{R\infty}$, puisqu'il n'y a pas de flux de R hors de la couche de réaction.

$$D_R \frac{C_{R\infty}}{\delta_r} \cdot S = \underbrace{k \cdot C_{pi}}_{k'} \cdot C_{R^+} \cdot \delta_r \cdot S \quad (3.1.12)$$

Si l'épaisseur de la couche de réaction est faible, ce qui est le cas pour une réaction rapide, on peut supposer une diminution linéaire, à l'intérieur de δ_r , de la concentration de R^+ .

On obtient:

$$\bar{C}_{R^+} = 0.5 \cdot C_{R\infty} \quad (3.1.13)$$

En remplaçant cette égalité dans la relation (3.1.12), on obtient:

$$\delta_r = \sqrt{\frac{2 \cdot D_R}{k'}} \quad (3.1.14)$$

ce qui permet de calculer l'épaisseur de la couche de réaction, si l'on connaît la constante de vitesse chimique.

Le flux de R et de R^+ à l'électrode ainsi que le courant limite correspondant sont donnés par les équations suivantes:

$$J_R = D_R \cdot \frac{C_{R\infty}}{\delta_r} = C_{R\infty} \cdot \sqrt{\frac{D_R \cdot k'}{2}} \quad (3.1.15)$$

$$i_{L(R^+)} = nFC_{R\infty} \cdot \sqrt{\frac{D_R \cdot k'}{2}} \quad (3.1.16)$$

Le flux de R arrivant à l'électrode correspond au flux de P^+ oxydé chimiquement s'éloignant de l'électrode:

$$J_R = -J_{P^+}(c) \quad (3.1.17)$$

Oxydation catalytique sans excès de P

Le flux de P vers la couche de réaction a la même valeur que celle définie pour un courant limite. On admet une variation linéaire de la concentration des deux espèces à l'intérieur de la couche de réaction δ_r (figure 3.6).

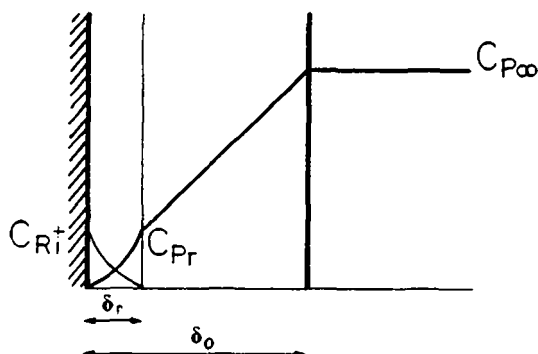


Figure 3.6: profil des concentrations pour une réaction rapide entre P et R^+ , dans le cas où P n'est pas en excès.

Quelle que soit la variation des concentrations à l'intérieur de δ_r , l'égalité des flux de R^+ et de P entrant dans la couche de réaction doit être respectée. En admettant que les coefficients de diffusion de R^+ et de P soient égaux, on obtient que $C_{R+i} = C_{Pr}$.

où C_{Pr} représente la concentration de P à l'entrée de la couche de réaction. En égalant les flux de diffusion et de réaction pour C_{R+} (variation linéaire de la concentration), on peut écrire:

$$-J_{R+} = D \cdot \frac{C_{R\infty}}{\delta_r} \cdot S = k \cdot (0.5 \cdot C_{R\infty})^2 \cdot \delta_r \cdot S \quad (3.1.18)$$

d'où l'on tire:

$$\delta_r = 2 \sqrt{\frac{D_{R+}}{k \cdot C_{R\infty}}} \quad (3.1.19)$$

Plus le produit $k \cdot C_{R\infty}$ est grand, plus la couche de réaction devient mince. A la limite (k très grand), on tend vers une réaction instantanée ayant lieu pratiquement à la surface de l'électrode.

Oxydation chimique et électrochimique de P en excès

On ne considère que le cas intéressant où l'oxydation électrochimique de P est limitée par le transfert de charges (k_p^0 très petit), donc où l'action du catalyseur est notable. Les profils de concentration correspondant sont représentés à la figure 3.7.

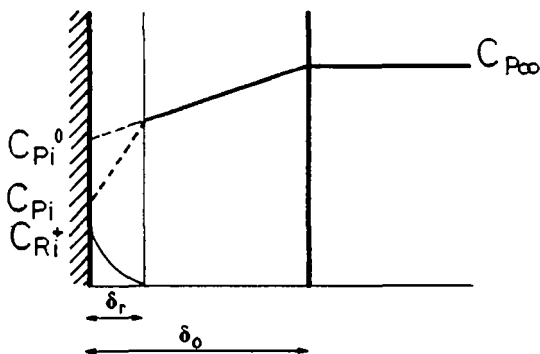


Figure 3.7: profil des concentrations pour une réaction rapide entre P et R^+ , dans le cas où P se trouve en grand excès et où k_p^0 est très petit.

C_{Pi}^0 correspond à la concentration de P sur l'électrode en l'absence de catalyseur. Le flux d'oxydation électrochimique s'exprime par :

$$J_{P(\epsilon)} = -J_{P^+(\epsilon)} = D_P \left(\frac{C_{P\infty} - C_{Pi}^0}{\delta_0} \right) = D_P \cdot \frac{C_{P\infty}}{\delta_0} \cdot \frac{1}{\xi} \quad (3.1.20)$$

où ξ dépend de la valeur de k^0 . Le flux total de P^+ quittant la couche de diffusion est donc :

$$-J_{P^+(\text{total})} = C_{P\infty}^{1/2} \cdot \left(C_{R\infty} \sqrt{\frac{D_R k}{2}} + \frac{D_P \cdot C_{P\infty}^{1/2}}{\delta_0 \cdot \xi} \right) \quad (3.1.21)$$

Le facteur d'accélération est :

$$E = 1 + \frac{C_{R\infty} \cdot \delta_0 \cdot \xi}{D_P} \cdot \sqrt{\frac{D_R \cdot k}{2 C_{P\infty}}} \quad (3.1.22)$$

Le flux total de P^+ formé, chimiquement ou électrochimiquement, dépend de nombreux paramètres, notamment de k , δ_0 , ξ , et de $C_{R\infty}$.

(c) Réaction chimique lente

Nous considérons ici une réaction se déroulant entièrement dans la solution (fig. 3.8).

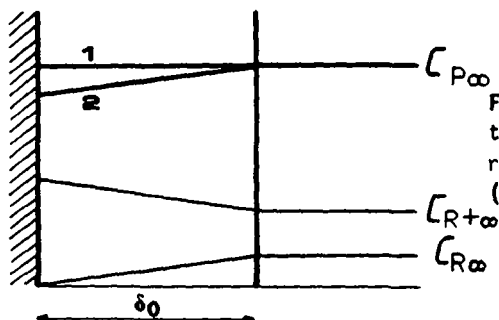


Figure 3.8: profil des concentrations de P, R et R⁺ pour une réaction chimique lente.

(1) $k^0_P = 0$; (2) k^0_P faible.

L'expression du flux de catalyseur oxydé au courant limite pour un état stationnaire est donnée par:

$$J_R = \frac{D_R \cdot C_{R\infty}}{\delta_0} \quad (3.1.23)$$

La quantité de R s'oxydant à l'électrode de surface S, avec un courant limite, est égale à la quantité de R⁺ disparue par réaction chimique avec P, dans l'ensemble de la solution V, d'où:

$$J_R = \frac{D_R \cdot C_{R\infty}}{\delta_0} \cdot S = \underbrace{k \cdot C_P}_{k'} \cdot C_{R+} \cdot V \quad (3.1.24)$$

et:

$$\frac{C_{R+}}{C_{R\infty}} = \frac{S}{V} \cdot \frac{1}{k' \cdot \delta_0} \quad (3.1.25)$$

Le rapport des formes oxydée et réduite du catalyseur en solution va dépendre principalement de la vitesse de réaction k' et du facteur de forme S/V , c'est-à-dire de la surface d'électrode par unité de volume de l'installation.

Si l'espèce P possède un $k^0 \neq 0$ (courbe 2, fig.3.8), le flux d'oxydation total de P correspondra à la somme du courant limite de R et du flux d'oxydation directe de P . Si $D_P = D_R = D$:

$$i_l(\text{total}) = \frac{nFD}{\delta_0} \left(C_{R\infty} + \frac{C_{P\infty}}{\xi} \right) \quad (3.1.26)$$

Dans ce cas, le facteur d'accélération est donc égal à:

$$E = \left(\frac{\xi C_{R\infty} + C_{P\infty}}{C_{P\infty}} \right) = 1 + \xi \cdot \left(\frac{C_{R\infty}}{C_{P\infty}} \right) \quad (3.1.27)$$

Il faut se souvenir que dans la relation 3.1.27, $C_{R\infty}$ ne représente pas la totalité du catalyseur introduit dans le système, mais seulement la fraction réduite de ce dernier définie sous 3.1.25.

On peut exprimer E en fonction de la concentration totale en catalyseur $C_{R \text{ tot}}$:

$$C_{R \text{ tot}} = C_{R\infty} + C_{R^+} = C_{R\infty} \cdot \left(1 + \frac{S}{V} \cdot \frac{D}{k' \cdot \delta_0} \right) \quad (3.1.28)$$

et:

$$E = 1 + \xi \cdot \frac{1}{1 + \frac{S}{V} \cdot \frac{D}{k' \cdot \delta_0}} \cdot \frac{C_{R \text{ tot}}}{C_{P\infty}} \quad (3.1.29)$$

La relation 3.1.29 montre que le facteur d'accélération dû au catalyseur augmente bien avec ξ , dont l'inverse caractérise la part du courant total utilisée à l'oxydation électrochimique directe de P, modifié par le rapport des concentrations de R et P (analogue à 3.1.22) et par un facteur tenant compte de la surface spécifique des électrodes et de la vitesse de réaction chimique.

3.2 Pertes de courant

L'étude bibliographique du § 2.2 indique deux mécanismes responsables des pertes de courant: l'oxydation des substances organiques contenues dans l'électrolyte, et l'empoisonnement résultant de la présence d'un dépôt organique à la surface de l'électrode.

Le mécanisme d'oxydation peut être expliqué soit par une réaction directe à l'électrode (modèle diffusionnel appliqué au porteur de charge et à l'impureté organique), soit par une réaction chimique entre le porteur de charge oxydé et l'impureté organique.

Le mécanisme d'empoisonnement est étudié sur la base d'une modification des propriétés électrochimiques et d'une diminution de la surface effective de l'électrode. Il conduit souvent à favoriser une réaction parasite, généralement le dégagement d'oxygène.

Les pertes de courant observées pendant la première phase de l'électrolyse (période d'induction), Q_{ind} , peuvent être représentées par la surface comprise entre les courbes 1 et 2 de la figure 3.9, représentant les rendements électrochimiques pour une électrolyse à courant constant, en l'absence (1), ou en présence (2) de substances organiques.

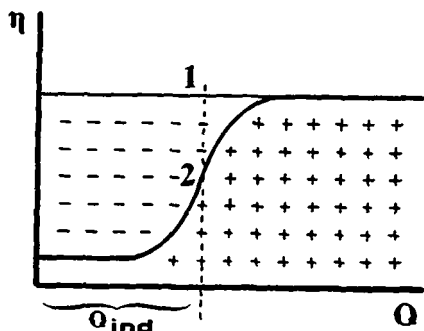


Figure 3.9: représentation, en fonction de la charge passée du rendement obtenu: (1) électrolyte non contaminé; (2) électrolyte contenant des traces de matière organique.

Q_{ind} varie selon la quantité et la nature du produit organique. Afin de déterminer quelle est la part de chaque mécanisme dans la totalité des pertes de courant, il est nécessaire de les corrélérer avec un bilan de matière aussi précis que possible, déterminé pendant la phase d'induction. Ce bilan est basé sur la quantité totale d'organique présent et sur les quantités de produits volatils dégagés, CO, CO₂ et O₂.

Le rapport entre les charges perdues, Q_{ind} , et les charges théoriquement nécessaires à la combustion complète de l'organique, Q_{comb} , permet de caractériser le phénomène.

$$K_{ind} = \frac{Q_{ind}}{Q_{comb}} \quad (3.2.1)$$

$K_{ind}=0$: les substances organiques ne sont pas oxydables dans les conditions d'électrolyse et ne gênent pas l'oxydation du porteur de charge.

$K_{ind}<1$: combustion incomplète de l'organique avec formation de produits intermédiaires stables ou dégagement de CO.

$K_{ind}=1$: combustion complète en CO₂ et H₂O.

$K_{ind}>1$: apparition du phénomène d'empoisonnement accompagné d'un dégagement supplémentaire de O₂. L'empoisonnement peut être mesuré par l'augmentation du dégagement de O₂ par rapport à une électrolyse sans substances organiques.

On définit de la même manière un coefficient:

$$K_c = \frac{Q_{\text{cons}}}{Q_{\text{comb}}} \quad (3.2.2)$$

qui traduit le taux d'oxydation chimique obtenue pour une substance organique (Q_{cons} correspondant aux équivalents oxydants consommés par mole).

3.2.1 Pertes de courant dues à l'oxydation du composé organique

Dans ce mécanisme, le composé organique s'oxyde à un degré plus ou moins élevé selon les conditions. Dans l'acide sulfurique de forte concentration, et en présence d'un oxydant fort, on observe principalement la formation de CO_2 . Il n'apparaît pas de changement de l'état de surface de l'électrode, ni des propriétés électrochimiques.

L'oxydation de l'organique peut s'effectuer soit électrochimiquement à l'anode, soit chimiquement avec le porteur de charge P^+ présent.

Les différentes possibilités d'oxydation sont discutées ci-dessous.

Oxydation directe du produit organique à l'électrode

Les deux espèces P et Org accèdent à la surface de l'électrode ou à la couche d'oxydation résultant de la présence d'un catalyseur très actif; leur transport est contrôlé par diffusion. Les deux courants limites s'additionnent (figure 3.10).

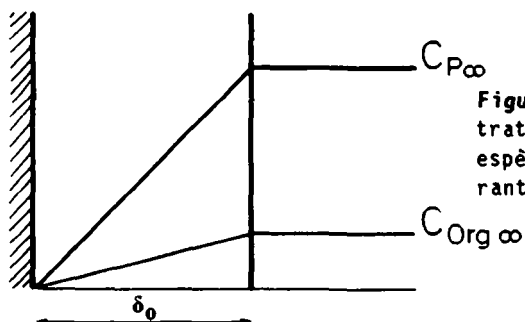


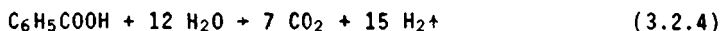
Figure 3.10: profil des concentrations de P et Org si les 2 espèces s'oxydent à leur courant limite.

En prenant comme exemple l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} (solubilité $\approx 4 \times 10^{-2}$ M à $25^\circ C$, soit 4×10^{-5} mol \cdot cm $^{-3}$), en présence d'acide benzoïque 4×10^{-3} M (4×10^{-6} mol \cdot cm $^{-3}$), et en posant que $D_{Mn}/\delta_0 = D_{Org}/\delta_0$ ($\approx 10^{-5}$ cm 2 \cdot s $^{-1}$ /5 $\times 10^{-3}$ cm) $\approx 2 \times 10^{-2}$ cm \cdot s $^{-1}$, nous pouvons calculer les courants limites pour chaque espèce:

$$i_{l_{Mn^{2+}}} = \frac{1 \cdot F \cdot D_{Mn} \cdot 4 \times 10^{-5}}{\delta_0} = 7.72 \times 10^{-2} \text{ [A} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (3.2.3)$$

$$i_{l_{Org}} = \frac{30 \cdot F \cdot D_{Org} \cdot 4 \times 10^{-6}}{\delta_0} = 3 \cdot i_{l_{Mn^{2+}}}$$

L'oxydation complète de l'acide benzoïque nécessite 30 F et 12 H $_2$ O selon la réaction globale:



On voit que le 75 % du courant sert à oxyder le produit organique à l'électrode. Ce rapport va diminuer avec les charges passées, puisque la concentration de Mn^{2+} reste constante (suspension), alors que celle de l'organique diminue au cours du temps:

$$C_{Org}(t) = \exp [\ln C_{Org0} - k^0 \cdot e^{-\frac{\alpha n F}{RT} \cdot \epsilon \cdot t}]$$

$$C_{Org}(t) = C_{Org0} \cdot \exp [-k^0 \cdot e^{-\frac{\alpha n F}{RT} \cdot \epsilon \cdot t}] \quad \text{où } a = \frac{\alpha n F}{RT} \quad (3.2.5)$$

Oxydation chimique du produit organique par le porteur de charge P^+

Cette réaction chimique peut être rapide ou lente, une réaction instantanée étant très improbable avec un produit organique.

Si la réaction chimique est rapide, le flux d'organique est augmenté, car la couche de réaction $\delta_0 - \delta_p$ est plus petite que la couche de diffusion δ_0 (figure 3.11).

Si la réaction chimique est lente, elle s'effectue en grande partie au sein de la solution.

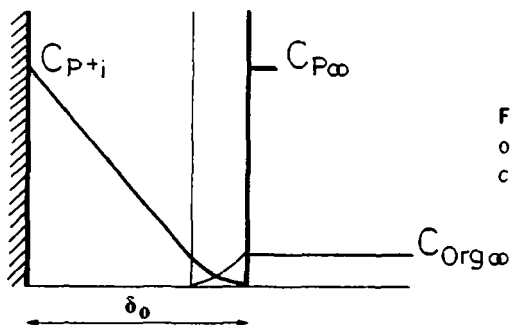


Figure 3.11: oxydation de l'organique par le porteur de charge; réaction rapide.

Oxydation chimique et électrochimique du produit organique

Les deux cas mentionnés ci-dessus peuvent avoir lieu simultanément. Si la réaction chimique est rapide, P^+ n'apparaîtra au sein de la solution qu'à la fin de la transformation de l'organique, c'est-à-dire après la période d'induction.

Si elle est lente, P^+ sera présent dès le début de l'électrolyse. Pour distinguer entre oxydation chimique et électrochimique il est nécessaire d'effectuer des mesures de cinétiques pour les 2 cas séparément. De toute façon, la concentration des produits organiques présents en traces évolue au cours du temps, puisqu'ils s'oxydent chimiquement et/ou électrochimiquement. Après que les substances organiques aient été complètement oxydées, ou rendues inactives, nous retrouverons le modèle où l'oxydation de P est contrôlée par la diffusion (fig. 3.1.a).

Ce mécanisme temporaire de "perte d'activité" peut être qualifié de réversible, puisqu'à la fin de la période d'induction, la régénération électrochimique de P correspond à celle effectuée en absence de substances organiques.

3.2.2 Pertes de courant dues à un empoisonnement d'électrode

Dans ce mécanisme, le composé organique forme un film à l'anode, par exemple un polymère, et modifie les propriétés électrochimiques de l'électrode. Les valeurs de k^0 pour le couple P/P^+ peuvent en être affectées, de même que la surtension pour le dégagement de l'oxygène. Si par exemple k_p^0 est fortement abaissé et que la surtension de l'oxygène n'est pas modifiée, la décomposition de l'eau entre en compétition avec l'oxydation de P; il en résulte un fort dégagement d'oxygène. Ce type "d'inactivité électrochimique" est difficile à relier à la quantité de matière organique ou à la perte de charges Q_{ind} .

La variation de k_p^0 selon l'espèce adsorbée traduisant l'électrocatalyse ou l'électroinhibition des processus d'électrode, est un problème dépendant de plusieurs paramètres, notamment du type de couche formée par la substance adsorbée, du type d'oxydation subie par cette substance, ainsi que du type d'influences exercées sur la couche [24].

Sans vouloir prendre en considération ces différents paramètres complexes, nous allons supposer une adsorption du produit organique, plus ou moins forte selon la substance, provoquant un changement dans la cinétique électrochimique, c'est-à-dire une variation dans la valeur de k_p^0 . Supposons encore que la "force" de cette adsorption ne varie pas au cours du temps ou avec les charges passées, de même que son énergie d'activation.

Nous pouvons introduire un nouveau paramètre θ , représentant le taux de recouvrement de la surface par l'espèce adsorbée. S , la surface non recouverte de l'électrode, est reliée à S^0 , la surface géométrique par:

$$S = (1-\theta) \cdot S^0 \quad (3.2.6)$$

On associe à la surface totalement recouverte ($\theta=1$), une nouvelle valeur pour la cinétique électrochimique $k_p^{0'}$, différente de k_p^0 obtenue sans adsorption ($\theta = 0$).

$k_p^{0'}$ peut être supérieur à k_p^0 , si l'espèce adsorbée catalyse la réaction, inférieur à k_p^0 si elle inhibe la réaction, et égal à 0 si elle bloque totalement la surface. Dans ce cas, et pour $\theta = 1$, P n'a plus accès à l'électrode, en raison soit d'une barrière de potentiel trop élevée, soit d'un encombrement stérique trop important.

Le film formé par l'espèce adsorbée peut être un polymère. S'il ne se détruit pas en fonction des charges passées, le phénomène est qualifié d'irréversible. Un fort dégagement de O_2 a lieu, correspondant, pour $k^0_p = 0$, à la totalité du courant passé.

Si le film se détruit avec le passage des charges, θ va diminuer progressivement jusqu'à 0. Le phénomène est qualifié de réversible, et on peut exprimer la cinétique électrochimique "apparente" en fonction du recouvrement $k^0_{p(\theta)}$ par la relation simple suivante:

$$k^0_{p(\theta)} = k^0_p \cdot \theta + k^0_p \cdot (1-\theta) \quad (3.2.7)$$

Pour une électrolyse à courant constant I , où l'étape limitante est le transfert de charge, le potentiel subit une légère diminution, $\Delta\epsilon_2$, quand θ diminue, provoquant une diminution de la densité de courant réelle, Δi_2 (figure 3.12). Si $k^0_p = 0$, la diminution de ϵ peut être calculée à l'aide de la relation de Tafel: $\epsilon = a + b \cdot \log i$.

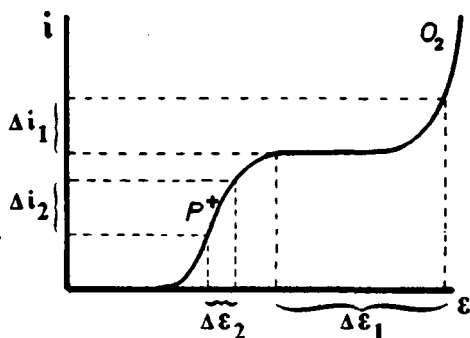


Figure 3.12: représentation de l'effet d'une variation de surface sur le potentiel mesuré à courant constant.

Si, au contraire, l'étape limitante est la diffusion, la différence de surtension, $\Delta\epsilon_1$, liée à la variation de la densité de courant réelle, donc à la diminution de θ , diminuera de manière beaucoup plus importante que précédemment (fig. 3.12). Dans ce cas, le débit d'oxygène sera considérablement réduit.

Ceci caractérise la très forte dépendance entre le taux de recouvrement et le dégagement de O_2 lorsque l'oxydation du porteur de charge a lieu au courant limite. Selon la valeur de k^0_p , ce dégagement peut de plus être influencé dans le sens d'une catalyse ($k^0_p > k^0_p$) ou d'une inhibition ($k^0_p < k^0_p$).

4 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les études bibliographique et théorique ont permis de préciser les points à développer dans ce travail, à savoir le phénomène de catalyse, avec l'étude des cinétiques électrochimiques et chimiques intervenant dans ce mécanisme, et le phénomène de pertes de courant, avec l'établissement d'un bilan de charges et de matière comprenant en particulier l'analyse des gaz dégagés lors de l'électrolyse du porteur de charge en présence de substances organiques. Ce travail a nécessité la mise au point de techniques expérimentales préparative et analytique d'une part et de micro-électrolyse d'autre part.

4.1 Techniques analytique et préparative

L'établissement du bilan de charges d'une oxydation de Mn^{2+} en milieu sulfurique concentré et en présence de substances organiques n'est pas possible sans une analyse exacte des produits gazeux formés. La première étape de ce travail est donc de concevoir un système d'analyse pour les O_2 , CO et CO_2 présents en très faibles quantités dans un courant de gaz inerte utilisé comme gaz d'entraînement. Dans une deuxième étape, le titrage chimique de Mn^{3+} est présenté. Il n'a pas été possible d'aborder le problème de la détermination des substances organiques intermédiaires de l'oxydation, ce qui, par la suite, s'est avéré inutile devant la bonne concordance des bilans charges et matière obtenus.

4.1.1 Analyse des gaz

Le but de ces analyses est de pouvoir déterminer de manière qualitative et quantitative les gaz dégagés en fonction du temps, si possible de manière continue ou semi-continue.

Les gaz formés lors des électrolyses peuvent être l'oxygène, le monoxyde et le dioxyde de carbone, et peuvent être accompagnés d'azote provenant de l'air.

Afin d'éviter une accumulation de gaz à l'intérieur de la solution (saturation en CO_2 par exemple), il est nécessaire de faire barboter à l'intérieur de l'électrolyte un gaz inerte (N_2 ou He) pour entraîner les gaz formés. Cette dilution rend le problème de l'analyse plus délicat: si elle est trop élevée, la technique d'analyse nécessite une plus grande sensibilité; elle est donc plus complexe, et aussi plus chère.

La méthode la plus simple pour l'analyse des gaz est évidemment l'absorption dans un liquide, mais plusieurs inconvénients sont liés à cette technique: la lenteur des mesures (titrages ou pesées), et surtout l'imprécision inhérente à l'analyse de très faibles quantités (de l'ordre de 0.05 mmol pour $\Delta t = 5$ min).

Sur la base de ces considérations, nous avons choisi d'effectuer les analyses à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à thermistors permettant la détection des gaz en question, O_2 , CO et CO_2 , ainsi que la présence de N_2 .

La séparation d'un tel mélange se fait généralement au moyen de deux colonnes qui permettent soit l'analyse de O_2 et N_2 , (Molecular Sieve), soit l'analyse de CO_2 (Porapak), mais aucun garnissage ne permet la séparation en une étape.

Une solution souvent proposée est la mise en série ou en parallèle des deux colonnes. Finalement, une colonne constituée de deux tubes concentriques (=montage en parallèle), remplis de Porapak (tube intérieur) et de Molecular Sieve (tube extérieur), a permis d'effectuer "simultanément" l'analyse de tous les composés gazeux en un

temps relativement court. Ce dernier point est important si l'on veut suivre avec précision l'évolution d'un phénomène rapide.

L'automatisation des injections peut être basée sur deux variables, le volume ou le temps: dans le premier cas, l'échantillon est prélevé après dégagement d'un volume constant de gaz; dans le second cas, le prélèvement de l'échantillon est périodique, donc indépendant du volume dégagé. Cette dernière solution, plus adéquate, a été choisie car le volume des gaz dégagés n'est pas constant pendant la durée de l'expérience. Cet appareillage permet de faire une analyse toutes les 4 minutes (limitation par le temps d'élution de la colonne), ce qui est largement suffisant, puisque la durée habituelle des expériences variait de 1 à 3 heures.

Le choix du gaz vecteur pour le chromatographe a été guidé par la nécessité d'avoir une conductivité thermique très différente de celle des gaz à analyser (détecteur TC), et a été porté sur l'hélium; ce dernier a également été choisi comme gaz d'entraînement, pour plusieurs raisons: possibilité de déceler d'éventuelles fuites dans l'installation, puisque le système était purgé avant chaque série de mesures; pas d'interférences avec les pics des gaz à analyser.

Etalonnage du chromatographe

Pour déterminer le temps de rétention et les facteurs relatifs de concentration des différents constituants, un mélange connu de gaz "étalons" composé de O_2 , CO , CO_2 , CH_4 et N_2 a été utilisé. Un chromatogramme du gaz étalon est donné à la figure 4.1.

Afin de connaître la valeur absolue des concentrations des gaz dans l'échantillon, on mesure la valeur du pic de O_2 à la fin de chaque électrolyse, le débit de O_2 étant à ce moment-là connu, puisque la totalité du courant est alors utilisé à sa préparation. Bien entendu le débit de He doit être maintenu constant pendant toute la durée de l'expérience.

Comme indiqué précédemment, le temps mort entre les prises d'échantillon peut causer une imprécision lors de l'analyse de mélange de gaz dont la composition évolue rapidement, par exemple lors d'un dégagement très intense et très court de CO ou CO_2 . Le "point d'échantillonnage" n'est alors pas forcément représentatif d'une moyenne, et des erreurs de l'ordre de 20 % sont possibles. Dans ces cas-là, les expériences ont été répétées plusieurs fois avec un décalage de l'échantillonnage dans le temps.

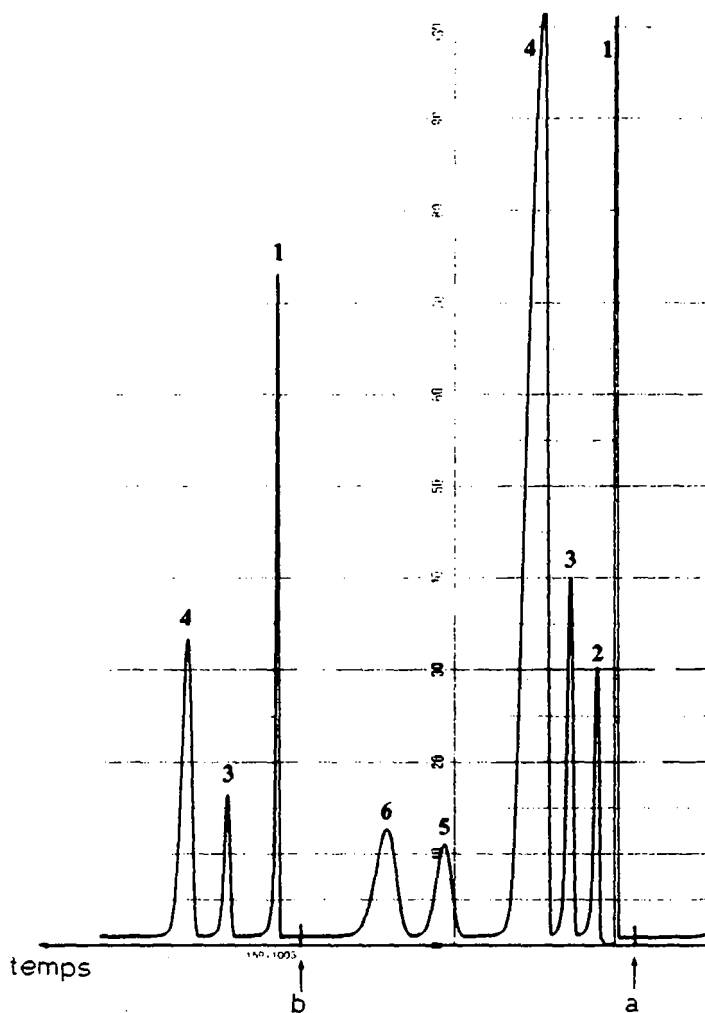
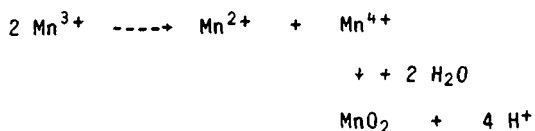


Figure 4.1: chromatogramme obtenu avec le mélange de gaz étalon (a) et l'air, 1 ml (b); conditions: $T = 22^{\circ}\text{C}$; débit He = $150\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. (1) O_2 , N_2 , CO, CH_4 élués sur Porapak (P); (2) CO_2 , sur P; (3) O_2 , sur Molecular Sieve (MS); (4) N_2 , sur MS; (5) CH_4 , sur MS; (6) CO, sur MS.

4.1.2 Titration chimique du Mn^{3+}

Pour l'établissement du bilan de charges sur une électrode, seule la connaissance du Mn^{3+} formé est nécessaire.

La détermination quantitative de Mn^{3+} demande certaines précautions. En milieu aqueux peu acide, il dismute pour former MnO_2 , qui précipite [6] et provoque un retardement souvent important lors du titrage (redissolution du MnO_2).:

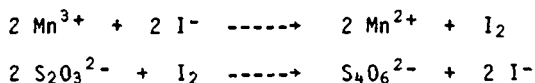


De plus Mn^{3+} est fortement coloré, ce qui rend difficile l'observation de certains virages.

Deux méthodes ont été utilisées:

- le titrage iodométrique indirect par addition de KI, puis titration de l'iode libéré par $Na_2S_2O_3$;

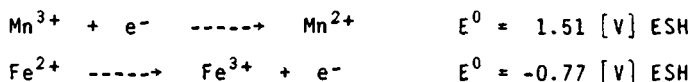
Titration indirect



Indicateur : empois d'amidon

- le titrage direct rédox du Mn^{3+} par Fe^{2+} , à l'aide d'une électrode de référence.

Titration direct



Electrode de référence: $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$ sat.

$$\text{Point d'équivalence: } \left\{ \begin{array}{l} 1.14 \text{ V ESH} \\ 0.53 \text{ V } Hg/Hg_2SO_4 \end{array} \right.$$

La prise de l'échantillon est délicate, car les suspensions utilisées sont relativement concentrées en Mn^{2+}/Mn^{3+} (de 75 à 110 $g \cdot l^{-1}$), et il est difficile d'avoir une suspension parfaitement homogène, même sous forte agitation (reproductibilité à $\pm 5 \%$).

Pour chaque analyse, on prélève un volume de suspension d'environ 1 ml qui est pesé exactement, puis dilué avec ~10 ml de $H_2SO_4 \sim 10 M$ afin d'éviter la formation de MnO_2 lors du titrage.

La concentration et les quantités des différentes solutions utilisées pour le titrage sont:

Réactif	Concentration	Quantité
KI	10 %	10 ml
$Na_2S_2O_3$	0.02 N	5-30 ml
$FeSO_4$	0.02 N	5-30 ml

Tableau 4.1 : réactifs utilisés pour les 2 méthodes de titrage de Mn^{3+} .

Pour les deux types de titrages, la précision obtenue est bonne ($\pm 1-2 \%$). Les deux méthodes peuvent donc être utilisées indifféremment. Par simplicité, le titrage direct, effectué avec un titrateur automatique Metrohm, a été effectué préférentiellement.

4.1.3 Electrolyses préparatives

Les électrolyses sont effectuées dans une cellule en verre à double paroi de petite capacité (150 ou 300 ml, fig. 4.4). La concentration d'acide sulfurique choisie (88 % pds) impose de travailler sur des anodes en platine, ou en métal platiné [7], et avec un diaphragme, pour éviter la réduction de Mn^{3+} et de Ag^{2+} à la cathode.

La solubilité de Mn^{2+} dans H_2SO_4 est relativement faible: ~ 0.15 M à $85^\circ C$, soit $25\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ [29]; pour cette raison, les électrolyses sont effectuées avec des suspensions de $MnSO_4$, pour avoir une concentration en Mn^{2+} stationnaire.

Le potentiel anodique est mesuré au moyen d'un électromètre, par l'intermédiaire d'une électrode de référence, prolongée par un fin capillaire. La cathode plonge dans le catholyte, séparé de l'anolyte par un diaphragme en porcelaine.

L'électrolyte est préparé en dissolvant le sulfate de manganèse et d'argent dans l'eau, puis en ajoutant lentement l'acide sulfurique sous forte agitation. Pour la détermination des pertes de courant, une substance organique en quantité connue est ensuite ajoutée. La suspension est thermostatée à $85^\circ \pm 2^\circ C$, et l'ensemble de la cellule purgée par un courant d'hélium avant le passage du courant.

Le débit d'hélium, maintenu constant tout au long de l'expérience, est introduit à l'intérieur de la suspension à l'aide d'une fritte; les gaz formés dans la cellule (O_2 , CO , CO_2) sont entraînés vers le chromatographe, où ils sont analysés. Les signaux de réponse du chromatographe sont transmis à l'enregistreur et à l'intrégrateur.

Les conditions d'électrolyse utilisées dans ce travail sont:

Electrolyte	H_2SO_4	88 ± 1 % poids
Porteur de charges	Mn^{2+}/Mn^{3+}	0.44 à $0.66\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ de $MnSO_4$
Catalyseur	Ag^+/Ag^{2+}	6×10^{-3} M de Ag_2SO_4
Température		$85 \pm 2^\circ C$
Densité de courant		$100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ sauf indication
Débit d'hélium		$200\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Substances organiques		$< 5 \times 10^{-2}\text{ éq.C}\cdot\text{l}^{-1}$

4.1.4 Méthode de détermination des pertes de courant

Les valeurs des différents K, pour l'électrochimie et la chimie, définis dans l'étude théorique des pertes de courant (§ 3.2), sont calculées de la manière suivante:

La valeur de K (électrochimique) obtenue à partir des titrages de Mn^{3+} est calculée selon la figure 4.2.

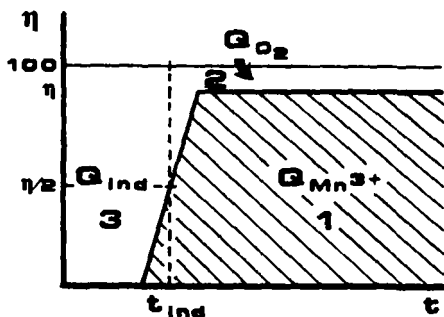


Figure 4.2: schéma montrant la détermination expérimentale de Q_{ind} à partir des titrages de Mn^{3+} .

Le temps d'induction t_{ind} est obtenu par l'intersection de la courbe de formation de Mn^{3+} avec $\eta/2$. Les charges d'induction Q_{ind} sont égales au produit de $t_{ind} \cdot I$, où I est le courant total appliqué. Q_{ind} comprend donc les charges perdues pour l'oxygène dégagé avant t_{ind} .

Le paramètre K déterminé par titrage de Mn^{3+} sera symbolisé par K_{ind} .

La détermination de K (électrochimique) effectuée à partir des courbes d'analyses de gaz se fait par intégration de la courbe de dégagement de O_2 sur la durée totale de l'électrolyse, comme le montrent les figures 4.3.a et b.

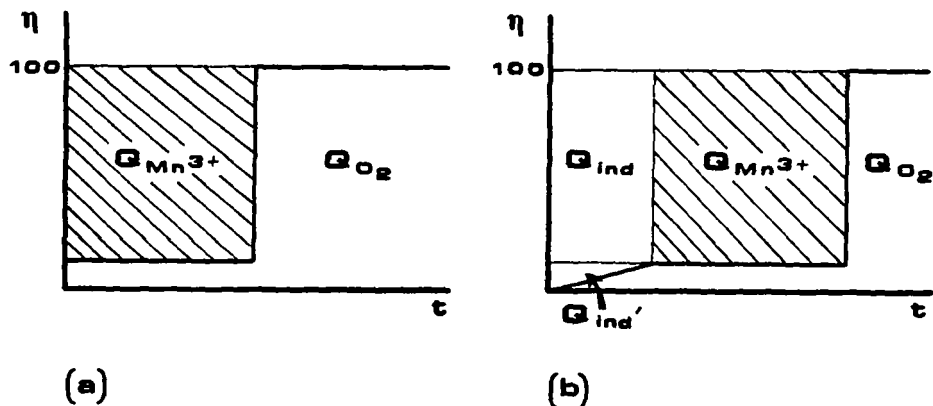


Figure 4.3: représentation schématique de la courbe de dégagement de O_2 obtenue (a) en absence de composés organiques, (b) en présence de composés organiques.

Cette seconde méthode est donc beaucoup plus précise pour analyser les produits gazeux de la combustion, CO et CO_2 . Elle permettra également de détecter très facilement un empoisonnement de l'électrode.

Le paramètre K déterminé à partir de l'analyse des gaz sera symbolisé par K_{ind} .

Pour la détermination des charges perdues par chimie, les paramètres K obtenus par titrages de Mn^{3+} et par analyses des gaz seront notés dans les deux cas par K_c , puisque tous deux se rapportent dans ce cas à la même mesure.

4.1.5 Appareillage (figure 4.5)

Cellule

- (1) - 1 cellule électrochimique en verre à double paroi, 150 ⁽¹⁾ ou 300 [ml]
- (2) - 1 diaphragme en porcelaine ABS, 10 ⁽¹⁾ ou 20 [ml], $\phi_{int}=12$ et 20 [mm] respectivement.

Electrodes

- (3) - 1 ⁽¹⁾ ou 2 anodes en Pt, $S = 10$ [cm²] ($2.7 \times 3.7 \times 0.01$ [cm³])
- (4) - 1 cathode en Pt, fil ϕ 0.2 [cm]
- (5) - 1 électrode de référence au Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ sat. prolongée par un fin capillaire rempli avec K₂SO₄ saturé.

Agitation

- (6) - 1 agitateur magnétique avec barreau

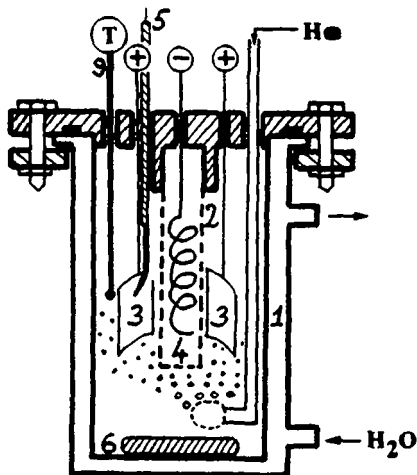


Figure 4.4: schéma de la cellule complète pour les expériences préparatives.

⁽¹⁾ Pour la cellule de 150 ml, la capacité du diaphragme était 10 ml et 1 seule anode était utilisée. Pour la cellule de 300 ml, la capacité du diaphragme était de 20 ml, et les 2 anodes étaient utilisées.

Chauffage ou réfrigérant

- (7) - 1 thermostat à eau Lauda N-D8/17 avec boîte de relais R 201
- (8) - 1 réfrigérant à boules
- (9) - 1 thermomètre de contrôle

Source de courant et appareils de mesure électrique

- (10) - 1 source de courant stabilisée 0-20 [A]/0-72 [V] K.Witmer TG 70/20
- (11) - 1 multimètre digital Beckman 3020 B
- (12) - 1 électromètre pour la mesure du potentiel d'électrode Keithley Instruments 610 C

Analyse des gaz (fig. 4.5)

- (13) - 1 chromatographe en phase gazeuse GOW MAC 572
- (14) - Détecteurs type TCD, thermistors
- (15) - 1 colonne "double" en acier inox Alltech, CTR: $\lambda = 6$ [ft],
 $\emptyset_{int} = 1/8$ [in] avec remplissage Porapak, $\emptyset_{ext} = 1/4$ [in]
avec remplissage Molecular Sieve activé
- (16) - 1 colonne de référence $\lambda = 4$ [ft], $\emptyset = 1/4$ [in] avec remplis-
sage Molecular Sieve, 80/100 Mesh
- (17) - 1 vanne d'injection automatique à commande pneumatique Carlo
Erba, avec boucle de 3 [ml]
- (18) - 1 timer pour la commande pneumatique, 16C
- (19) - 2 vannes électromagnétiques à 3 voies Lucifer pour la
distribution d'air comprimé
- (20) - 1 détendeur pour l'air comprimé du réseau, 0-10 [bar]
- (21) - 1 vanne de régulation du gaz porteur Brooks 8744
- (22) - 1 régulateur de pression pour le gaz d'entraînement avec
rotamètre Krohne 240-562/2, 1.6-16 [Nl/h] (air 20 °C)
- (23) - 1 enregistreur 2 canaux Philips PM 8252
- (24) - 1 intégrateur Perkin-Elmer SIP-1

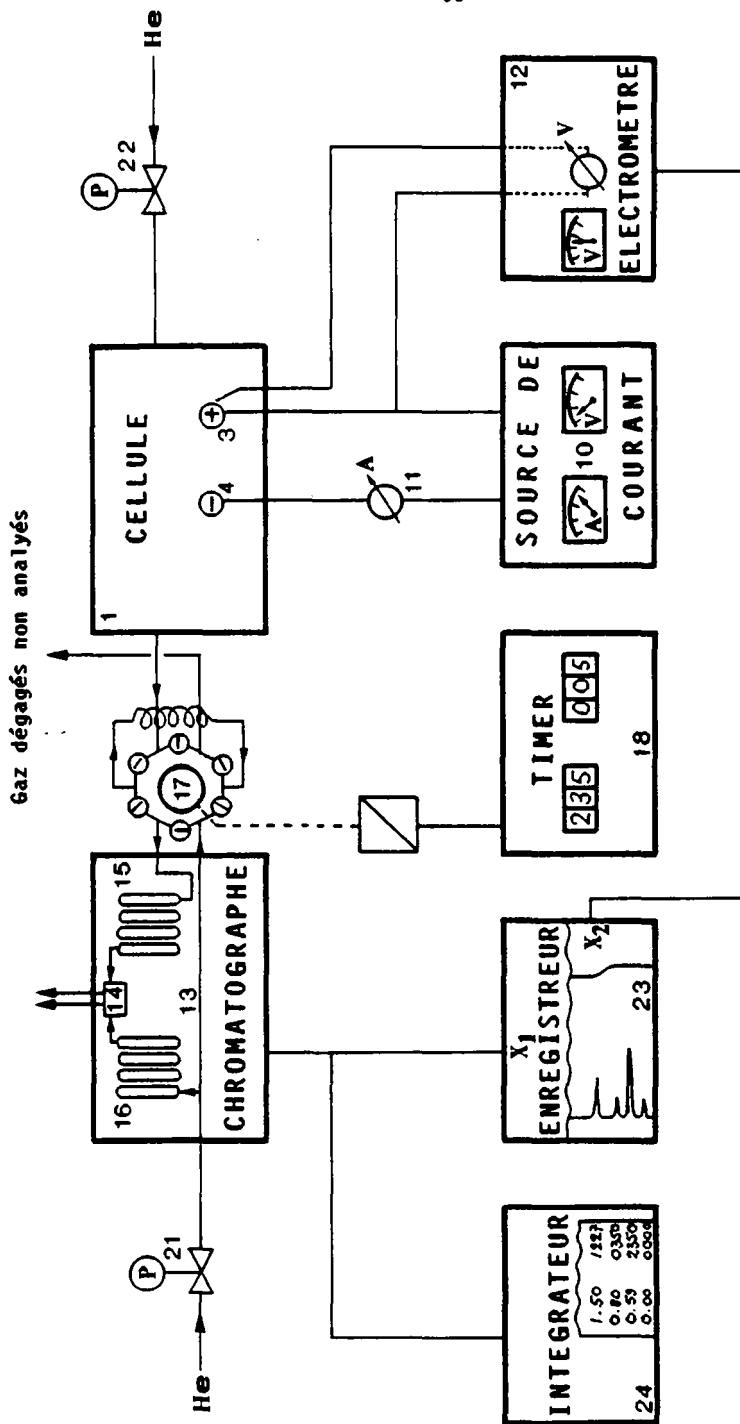


Figure 4.5: Schéma de l'appareillage avec le système d'analyse des gaz.

4.2 Techniques de micro-électrolyse

Pour étudier les mécanismes de transfert d'électrons et leurs cinétiques, plusieurs méthodes électrochimiques peuvent être employées.

Parmi les techniques de micro-électrolyse, celles imposant de brusques variations de potentiel de l'électrode de travail (ET), comme la voltamétrie cyclique, permettent les investigations les plus puissantes et permettent de mesurer la dépendance entre les 3 variables, intensité-potentiel-temps.

Dans ces méthodes, un générateur de signaux transmet au potentiostat un signal de tension. Le potentiostat impose à l'électrode de travail le potentiel programmé par mesure, au moyen d'une boucle de contre-réaction à haute impédance, de la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (ER). Le potentiel de surface de l'électrode de travail est ainsi asservi par le potentiostat, par l'intermédiaire de l'électrode de référence.

Le schéma d'un dispositif expérimental de microélectrolyse à potentiel imposé est représenté à la figure 4.6.

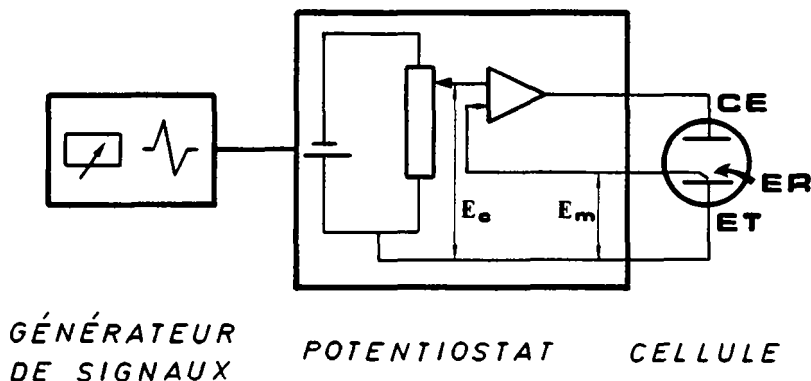


Figure 4.6: dispositif expérimental de voltamétrie cyclique

Pour avoir une dépendance fonctionnelle entre E et t , on applique un balayage de potentiel variant linéairement avec le temps: $E = f(t)$. Dans ce cas, la technique est appelée voltamétrie à balayage. On enregistre directement les courbes $i = f(E)$. Les vitesses de balayage couramment utilisées varient entre 0.05 et $1000 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Si les courbes de retour sont enregistrées, on parle de voltamétrie cyclique.

Cette technique, choisie pour ce travail, permet en effet, outre la détermination des valeurs cinétiques, l'étude de la réversibilité du transfert électrochimique. En présence de composés organiques, elle permet d'observer une éventuelle adsorption sur le métal, ou d'éventuels couplages entre les réactions électrochimiques et chimiques. D'autre part, dans le cas d'une réaction chimique suivant le transfert de charge, elle permet d'estimer une constante de vitesse chimique k entre les 2 espèces.

4.2.1 Description de la voltamétrie cyclique

On applique sur une petite électrode ($S = 0.5 \text{ cm}^2$) un potentiel E , variant linéairement avec le temps. La réponse $i = f(E)$ est enregistrée sur une table traçante ou sur un oscilloscope X-Y (figure 4.7). Elle présente des pics, résultant de la compétition de deux phénomènes: l'augmentation du courant d'oxydation avec le potentiel à l'état d'équilibre, et le développement de la couche de diffusion à la surface de l'électrode avec le temps, pour un état transitoire, à partir d'un potentiel supérieur à $E_{1/2}$, le potentiel de demi-vague.

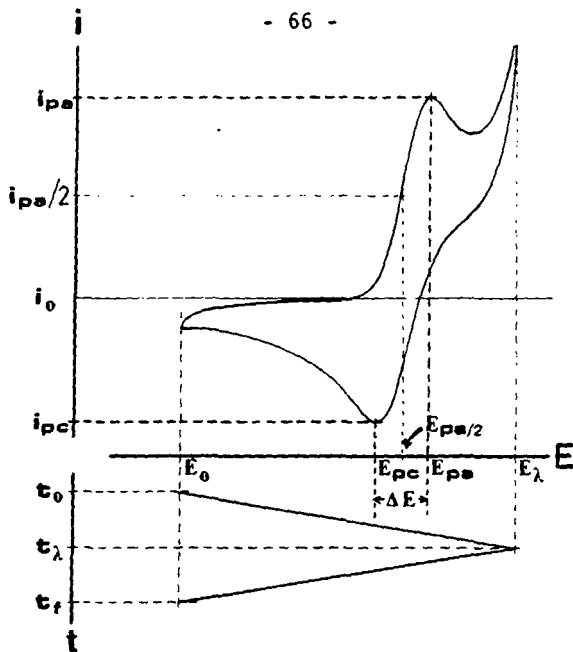


Figure 4.7: signal triangulaire de tension et courbe de réponse du courant.

Les paramètres variables de cette technique sont:

v	vitesse de balayage
E_0	potentiel de départ
E_{λ}	potentiel d'inversion

Les valeurs caractéristiques sont:

E_{pa}	potentiel de pic anodique
E_{pc}	potentiel de pic cathodique
$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$	séparation des pics
i_{pa}	densité de courant de pic anodique
i_{pc}	densité de courant de pic cathodique
$E_{1/2} = E_{pa} - 1/2 \Delta E_p$	potentiel de demi-vague

Pour un système parfaitement réversible, $E_{pa}/2 = E_{pa} + 1/2 \Delta E_p = E_{1/2}$ (§ 4.2.1.a).

Les systèmes rédox sont caractérisés notamment par la réversibilité des réactions d'oxydo-réduction.

Un système appelé réversible est un système qui est toujours à l'équilibre, c'est-à-dire qu'il y a équilibre à l'interface où se produit le transfert de charge. On dit aussi que c'est un système Nernstien. En d'autres termes, le potentiel de l'électrode et les concentrations des formes oxydée (Ox) et réduite (Réd) à sa surface sont liées quelle que soit la valeur du courant:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Réd}(0,t)} \quad (4.2.1)$$

Un système totalement irréversible est un système pour lequel la relation de Nernst n'est plus applicable; elle est alors remplacée par une équation plus complexe, où intervient la constante de vitesse électrochimique.

Un système quasi-réversible est caractérisé par un transfert de charge lent, pour lequel la réaction inverse ne peut plus être négligée, ce qui est le cas pour le système totalement irréversible.

Seuls les systèmes réversible et quasi-réversible sont décrits ci-dessous, puisque eux seuls interviennent dans le traitement des résultats.

(a) Système réversible

On considère la réaction suivante:



Hypothèses: - la concentration de la forme oxydée à $t = 0$ est nulle:

$$C_{\text{Ox}}(t=0) = 0$$

- le transfert de charge est très rapide, c'est-à-dire que la constante standard de vitesse électrochimique $k^0_{\text{Réd}}$ est très grande.

Un développement mathématique, effectué d'abord par Randles et Sevcik, puis par Nicholson et Shain [25], basé sur l'équation de Nernst et sur les équations de diffusion linéaire, a conduit à l'équation suivante pour l'expression du courant à chaque instant:

$$I(t) = nFS \cdot C_{\text{Réd}\infty} \cdot \underbrace{(\pi D_{\text{Réd}} \cdot \sigma)^{1/2}}_V \cdot \chi(\sigma t) \quad (4.2.2)$$

où I , n , F , C , π et D ont leur signification habituelle,

$$\sigma = nFv/RT$$

$\chi(\sigma t)$ est l'expression du courant normalisé pour un système réversible; c'est un nombre sans dimension.

L'expression contenue sous la lettre V peut être calculée à partir de valeurs tabulées par Nicholson et Shain [26], obtenues par ordinateur.

Cette équation calculée pour le courant de pic, aboutit à:

$$I_p = \underbrace{0.4463 \cdot F \cdot \left(\frac{F}{RT}\right)^{1/2} \cdot S \cdot n^{3/2} \cdot C_{\text{Réd}\infty}}_{k_{RS}} \cdot v^{1/2} \cdot D_{\text{Réd}}^{1/2} \quad (4.2.3)$$

Pour les unités suivantes :

I_p	[A]
S	[cm ²]
$D_{\text{Réd}}$	[cm ² ·s ⁻¹]
$C_{\text{Réd}\infty}$	[mol·cm ⁻³]
v	[V·s ⁻¹]

on obtient pour k_{RS} , qui correspond à la constante de Randles-Sevcik, la valeur de 2.69×10^5 à 25 °C, soit une valeur très proche de celles obtenues expérimentalement par Randles et Sevcik, qui sont comprises entre 2.52 et 2.64×10^5 , selon le matériau et la géométrie de l'anode utilisée. A 85 °C, $k_{RS} = 2.45 \times 10^5$.

Pour un système réversible, i_{pa} est proportionnel à $C_{\text{Réd}\infty}$ et à $v^{1/2}$.

Dans le cas d'un balayage anodique et cathodique, on obtient, pour un système réversible, un rapport de i_{pa}/i_{pc} égal à 1, sauf si:

- une réaction chimique est couplée à la réaction électrochimique
- des phénomènes complexes apparaissent à l'électrode.

L'écartement entre les pics anodique et cathodique ΔE_p est un critère très important pour connaître la réversibilité de la réaction.

Pour un système réversible, $\Delta E_p = 59/n$ mV à 25 °C et $68/n$ mV à 85 °C.

Il est également possible de déterminer à partir d'un voltamogramme, la valeur du potentiel de "demi-vague" [26]:

$$E_p - E_{1/2} = 1.109 \left(\frac{RT}{nF} \right), \text{ soit:} \quad (4.2.4)$$

$$= 28.5/n \text{ mV à } 25^\circ\text{C} \text{ et } 34/n \text{ mV à } 85^\circ\text{C}$$

(b) Système quasi-réversible

Pour un système quasi-réversible, on obtient pour le courant l'expression suivante:

$$I = F \left(\frac{F}{RT} \right)^{1/2} \cdot \psi(E) n^{3/2} \cdot S \cdot C_{\text{Rédo}} \cdot D_{\text{Rédo}}^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (4.2.5)$$

où $\psi(E)$ est une fonction dépendant de α et Λ
avec α le coefficient de transfert
et Λ un paramètre défini par:

$$\Lambda = k^0 \cdot (D \cdot (nF/RT) \cdot v)^{-1/2} \text{ si } D_{\text{Rédo}} = D_{\text{Ox}} \quad (4.2.6)$$

Pour un système quasi-réversible, i_{pa} est proportionnel à $C_{\text{Rédo}}$, mais n'est plus proportionnel à $v^{1/2}$.

i_{pa} et E_{pa} dépendent de Λ et α . Les abaques représentant les variations de $\Delta(\Lambda, \alpha)^{(1)}$ avec Λ et α montrent que les paramètres i_p et E_p tendent vers des valeurs limites caractéristiques soit de processus réversibles, soit de processus irréversibles selon les valeurs de Λ , donc, dans la pratique, selon la vitesse de balayage.

⁽¹⁾ $\Delta(\Lambda, \alpha) = (E_p - E_{p2}) \cdot nF/RT$

Dans le cas d'un balayage cyclique, ΔE_p dépend de v , de k^0 et de α , soit des valeurs réduites α et Λ , ou encore α ou ψ , où ψ est un paramètre de vitesse réduite, défini comme suit:

$$\psi = \Lambda \pi^{-1/2} = k^0 / [D \pi v (nF/RT)]^{1/2} \quad \text{si } D_{Ox} = D_{Réd}$$

$$k^0 = \psi \cdot (D \pi n F \cdot v)^{1/2}$$

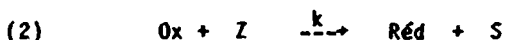
$$k^0 = \psi \cdot (D \pi \sigma)^{1/2} \quad \text{où } \sigma = n F v / RT \quad (4.2.7)$$

Cette relation, développée par Nicholson [27], permet de déterminer la constante de vitesse standard électrochimique k^0 .

Les valeurs de ψ sont tabulées en fonction de ΔE_p , et figurent dans l'annexe A.1.

(c) Détermination d'une constante chimique par voltamétrie cyclique

Il a été montré par Murthy [28] qu'il était possible, dans le cas de couplage d'une réaction chimique irréversible (2) suivant un transfert de charge réversible (1), d'estimer la constante de vitesse chimique k entre l'espèce électrochimique formée à l'électrode et le réactif présent au sein de la solution. Le courant d'excès, résultant de la réaction chimique entre Ox et Z est appelé courant catalytique.



Hypothèses: -les coefficients de diffusion de Ox et Ré_d sont identiques

-la réaction chimique est du 1^{er} ordre.

Si la réaction chimique est rapide, le courant de pic sera augmenté fortement, et à partir de ce courant catalytique, il est possible de déduire la valeur de k , selon l'équation suivante:

$$\frac{i_{cat}}{i_{pd}} = \frac{1}{0.447} \cdot \sqrt{\frac{RT}{nF} \cdot \frac{\phi k C_{Z\infty}}{v}} \quad (4.2.8)$$

avec i_{pc} est le courant de pic cathodique observé

i_{cat} est le courant catalytique

i_{pd} est le courant de diffusion en absence de Z

ϕ est le facteur stoechiométrique, correspondant au nombre de mol de Z nécessaires à la réaction avec 1 mol de Ox.

4.2.2 Mesures de voltamétrie cyclique

L'électrolyte à étudier est introduit dans la cellule de 100 ml thermostatée par une double paroi. Les conditions d'acidité et de température sont identiques à celles mentionnées au § 4.1.3. Les concentrations de Mn^{2+}/Mn^{3+} et de Ag^+/Ag^{2+} ont été variées entre les limites de 0.5 à 5×10^{-2} M et 0.3 à 1.5×10^{-2} M respectivement. Pour les mesures faisant intervenir des substances organiques, ces dernières ont été introduites à raison de 1×10^{-3} à 1×10^{-1} éq $C \cdot l^{-1}$.

L'électrode de travail utilisée pour ces mesures est un fil de Pt, de $\varnothing = 2$ mm. Avant chaque série de mesures, la surface du Pt est nettoyée à l'aide d'un papier de verre n° 600; il est ensuite nécessaire de reformer la couche d'oxyde à la surface de l'électrode en lui imposant quelques balayages dans une solution d'acide. Sans cela, les résultats sont peu reproductibles.

L'électrode de référence utilisée est une électrode de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ sat. ($E^0 = 0.613 \text{ V NHE}$ à 25°C , et $dE/dT = 0.220 \text{ mV}\cdot\text{K}^{-1}$ [29]). Afin de mesurer correctement le potentiel de surface de l'électrode de travail, et d'éviter au maximum la chute ohmique à travers la solution, il est indispensable d'amener un fin capillaire, rempli de K_2SO_4 saturé, le plus près possible de la surface de l'électrode indicatrice ($d < 1 \text{ mm}$ et $\Delta V_{\text{max}} = 3 \text{ mV}$ pour nos conditions).

La voltamétrie cyclique est une technique dans laquelle le transport des espèces électroactives s'effectue par diffusion uniquement, c'est-à-dire sans convection. Pour répondre à cette condition, il est nécessaire de stopper l'agitation pendant 10 secondes avant chaque balayage, mais il est indispensable également, avant chaque mesure, de rendre l'électrolyte homogène.

Les voltamogrammes sont enregistrés sur un enregistreur graphique X-Y pour des vitesses de balayage inférieures à $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, ou sur un oscilloscope à mémoire X-Y pour des vitesses supérieures.

4.2.3 Appareillage

Cellule

- (1) - 1 cellule en verre Metrohm à double paroi, 100 [ml]

Electrodes

- (2) - 1 fil de Pt, \varnothing 0.2 [cm], $S \approx 0.5$ [cm²], fixée par un support en téflon
- (3) - 1 contre-électrode en Pt, $S \approx 10$ [cm²] (2.7×3.7×0.01 [cm³])
- (4) - 1 électrode de référence au Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ sat. Metrohm, avec capillaire

Agitation

- (5) - 1 agitateur magnétique avec barreau

Chauffage

- (6) - 1 thermostat à eau Lauda K2-D
- (7) - 1 thermomètre

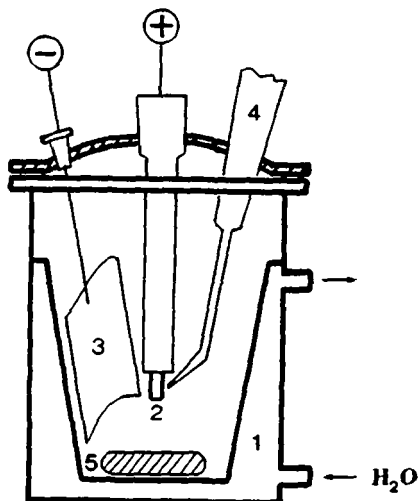


Figure 4.8: schéma de la cellule complète utilisée pour la voltamétrie cyclique.

Appareils électroniques de commande ou de mesure (figure 4.9)

- (8) - 1 bipotentiostat Tacussel BI-PAD
- (9) - 1 générateur de signaux PARTM 175
- (10) - 1 enregistreur graphique X,Y,t Gould 60020
- (11) - 1 oscilloscope à mémoire X,Y,t Tektronik avec tiroirs 5A20N, 5B12N

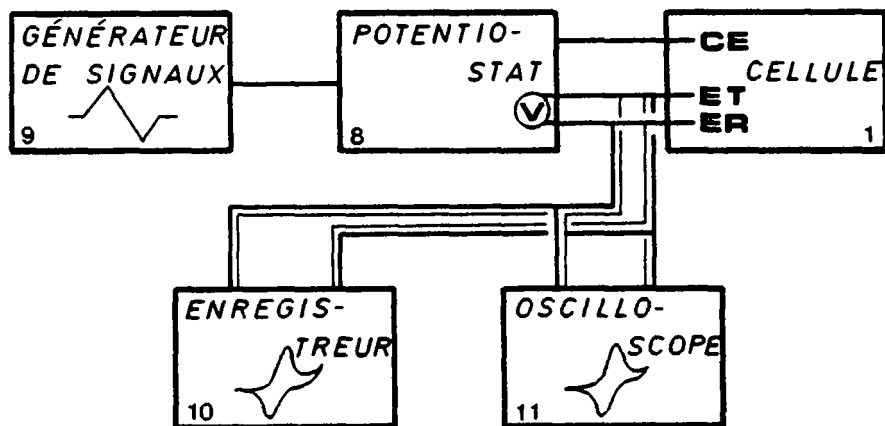


Figure 4.9: schéma du système utilisé pour les mesures de voltamétrie cyclique.

5 RESULTATS

5.1 Catalyse

5.1.1 Electrolyses préparatives

Les expériences dont les résultats sont présentés ci-dessous ont été effectuées avec la technique et l'appareillage décrits pour les expériences préparatives dans le § 4.1.

L'étude de la stabilité de Mn^{3+} dans H_2SO_4 fait l'objet des premiers résultats. Les résultats suivants montrent l'effet catalytique de Ag^+ , pour différentes densités de courant. Toutes ces mesures ont été effectuées à température ($85^\circ C$), concentration en acide sulfurique (88 % poids) et agitation constantes.

(a) Stabilité de Mn^{3+}

La stabilité de Mn^{3+} a été observée en effectuant des titrages d'une suspension de Mn^{3+} (conversion $\approx 95\%$) maintenue aux conditions d'électrolyse pendant 16 heures. Les résultats figurent dans le tableau 5.1.

temps	$Mn^{3+} [mol \cdot l^{-1}]$
0	1.02
1h30'	1.02
16h00'	1.04

Tableau 5.1: stabilité de Mn^{3+} dans H_2SO_4 88 %, à $85^\circ C$.
 $Mn^{3+} 1.10 \text{ } \acute{e}q \cdot l^{-1}$.

Aucune différence significative n'a été observée lors de ces mesures.

(b) Influence de Ag^+ sur l'oxydation de Mn^{2+}

Afin de montrer l'effet catalytique de Ag^+ , l'oxydation de Mn^{2+} a été effectuée avec et sans Ag^+ .

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 5.1 où sont reportées les courbes de rendement instantané pour la formation de Mn^{3+} (obtenues par titrage de Mn^{3+}), et pour le dégagement d'oxygène (obtenues par analyse des gaz dégagés), en absence de Ag^+ (fig. 5.1.a) et en présence de Ag^+ (6×10^{-3} M de Ag_2SO_4 , fig. 5.1.b).

La comparaison des fig. 5.1.a et 5.1.b montre que la présence de Ag^+ en traces dans l'électrolyte contribue à augmenter le rendement en Mn^{3+} d'un facteur 2.4, sans modifier l'allure de la courbe.

Dans les deux cas, les rendements électriques pour la formation de Mn^{3+} restent constants jusqu'à un taux de conversion d'environ 70 %, soit une concentration en Mn^{2+} de ~ 0.14 M. A partir de 70 %, le rendement décroît rapidement, et la décomposition de l'eau devient la réaction principale. Le rendement de cette dernière réaction augmente jusqu'à 100 %.

Sur les deux figures, la courbe de dégagement de O_2 est parfaitement complémentaire de la courbe de formation de Mn^{3+} . La détermination des rendements en courant pour Mn^{3+} pourra donc être effectuée à partir des seules analyses de gaz.

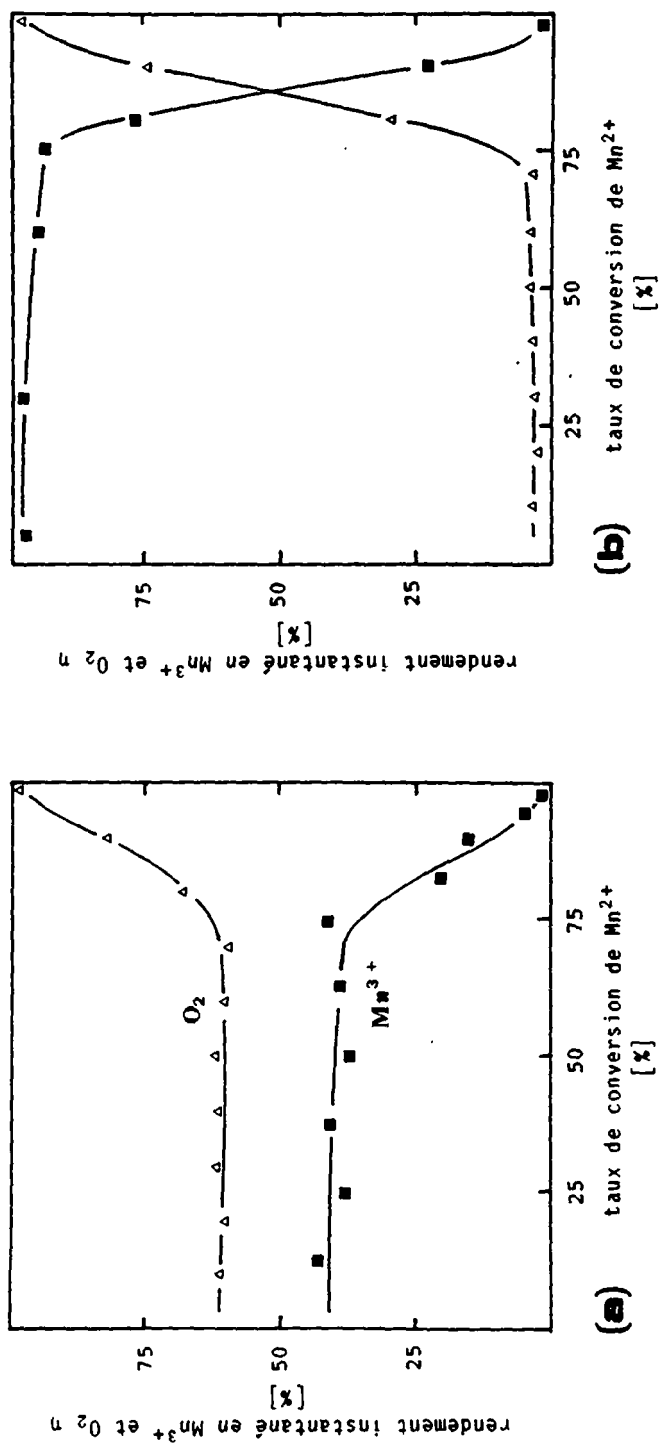


Figure 5.1: oxydation électrochimique de Mn^{2+} en Mn^{3+} (a) en absence et (b) en présence de catalyseur; composition de l'électrolyte: H_2SO_4 , 88 %, MnSO_4 , 0.44 mol.l⁻¹, Ag_2SO_4 (pour b) 6×10^{-3} M; $I = 1$ A, $i = 50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; $V = 135 \text{ ml}$.

(c) Influence de la densité de courant sur le rendement et sur le potentiel

La figure 5.2.a reporte pour des densités de courant variant entre 50 et 500 mA·cm⁻² les rendements en courant instantanés pour le dégagement d'oxygène, seule réaction compétitive pour l'oxydation de Mn²⁺. Afin de pouvoir comparer les résultats de manière simple, les rendements en oxygène ont été reportés en fonction des charges passées, et non du temps écoulé.

Toutes ces courbes ont approximativement la même allure, celle d'un S. Cette forme, très marquée pour les courbes à 50 et 100 mA·cm⁻², s'aplatit progressivement avec l'augmentation de la densité de courant, jusqu'à disparaître presque totalement pour $i = 500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le palier inférieur est déplacé progressivement vers des rendements en O₂ plus élevés et la fin du palier vers des quantités de charges passées plus grandes. Il en est de même pour le point d'inflexion.

Les valeurs de rendements instantanés pour l'oxydation de Mn²⁺ sont reportées sur la fig. 5.2.b pour différents taux de conversion X: 5, 33 et 66 %.

Les rendements sont peu influencés par le changement de la densité de courant pour $i < 150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, mais ils chutent ensuite rapidement avec l'augmentation de i . Pour une densité de courant constante, le rendement diminue légèrement avec l'augmentation du taux de conversion; la diminution est d'autant plus importante que la densité de courant est élevée.

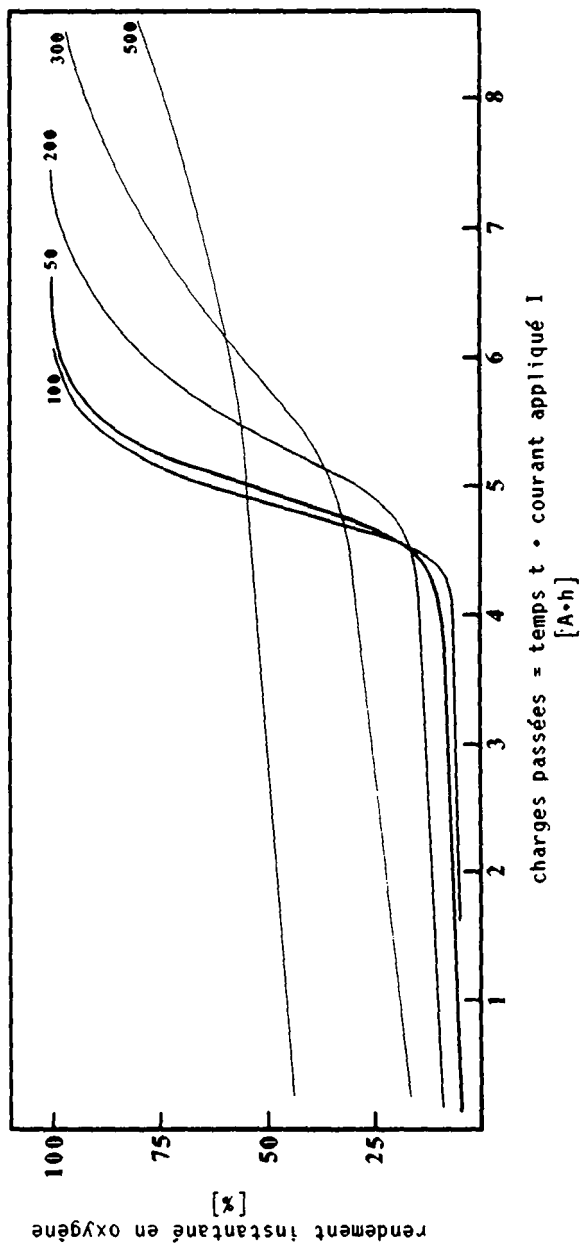


Figure 5.2.a: rendement instantané en oxygène pour différentes densités de courant: 50, 100, 200, 300, 500 mA cm⁻², avec $I = 1, 2, 4, 6$ et 5 A respectivement; électrolyte: H₂SO₄ 88 %, MnSO₄ 1.32 mol l⁻¹, Ag₂SO₄ 6×10⁻³ M; V=270 ml; T=85 °C.

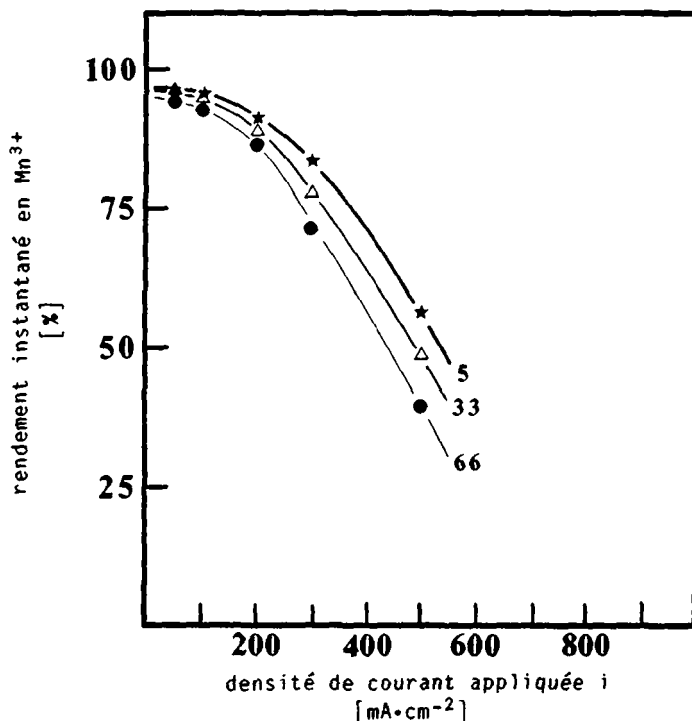


Figure 5.2.b: rendement instantané pour la formation de Mn^{3+} en fonction de la densité de courant, pour différents taux de conversion: 5, 33 et 66 %; même électrolyte que 5.2.a.

La figure 5.3, courbe 1, représente le potentiel d'anode enregistré en fonction du temps, pour une électrolyse effectuée à $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. La courbe 2 reporte les rendements instantanés en O_2 .

Le potentiel d'anode initial E_0 reste constant, à la valeur de 1.93 V pendant ~ 35 minutes, c'est-à-dire jusqu'à un taux de conversion $X \approx 68 \%$, ou une concentration en $Mn^{2+} \approx 0.14 \text{ M}$. Le potentiel augmente ensuite jusqu'à la valeur finale E_f de 2.10 V, valeur qu'il atteint après ~ 70 minutes, correspondant à un taux de conversion supérieur à 98 %. Les 2 courbes 1 et 2 présentent une allure similaire: un palier jusqu'à $X \approx 68 \%$ ($t=35'$), un point d'inflexion à $X \approx 95 \%$ ($t=55'$), puis un deuxième palier lorsque tout le Mn^{2+} a été oxydé et que le rendement en O_2 atteint 100 % ($t=75'$).

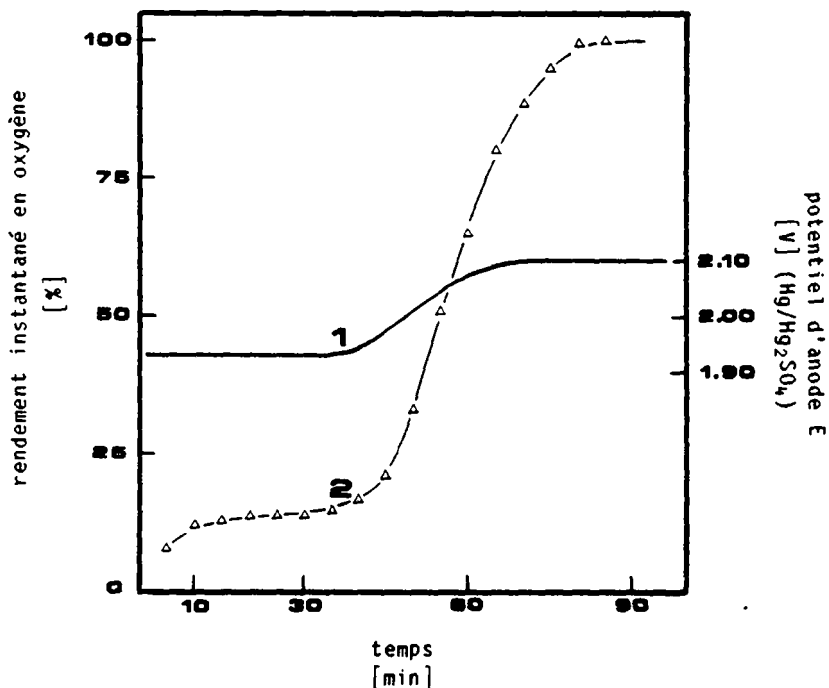


Figure 5.3: potentiel d'anode (1) et rendement instantané en O_2 ($=1-\eta$) (2), lors de l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} dans H_2SO_4 88 %; $MnSO_4$ $0.44 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; Ag_2SO_4 $6\times 10^{-3} \text{ M}$; $i=200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $I=4 \text{ A}$; $T=85^\circ \text{C}$; $V=270 \text{ ml}$.

Dans le tableau 5.2 sont reportées les valeurs du potentiel initial E_0 et final E_f pour les différentes densités de courant.

$i[\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}]$	$E_0 [\text{V}]$	$E_f [\text{V}]$
50	1.62	1.80
100	1.77	1.95
200	1.93	2.10
300	2.05	2.18
500	2.38	2.45

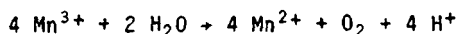
Tableau 5.2: variation du potentiel par rapport à l'électrode de référence en fonction de la densité de courant.

Les valeurs des potentiels augmentent rapidement avec la densité de courant.

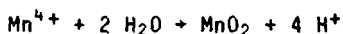
5.1.2 Interprétation des résultats d'expériences préparatives

(a) Stabilité de Mn^{3+} dans H_2SO_4 88 % à 85 °C

La présence de Mn^{3+} dans un milieu aqueux peut donner lieu à deux réactions: - d'une part la décomposition de l'eau avec formation d'oxygène:



- d'autre part, la dismutation de Mn^{3+} en Mn^{2+} et Mn^{4+} , ce dernier réagissant très rapidement avec H_2O pour former MnO_2 ; la totalité des charges oxydantes liées au manganèse est dans ce cas conservée.



Les résultats des essais de la stabilité de Mn^{3+} dans le milieu indiqué ci-dessus ont montré que les charges oxydantes n'étaient pas consommées au cours du temps et qu'il n'y avait pas formation de MnO_2 , ce qui est en accord avec les observations de Ruetschi [6]. La solution de Mn^{3+} dans H_2SO_4 88 % à 85 °C peut donc être considérée comme stable, du moins pour des durées inférieures à 16 heures, correspondant aux mesures effectuées.

(b) Oxydation de Mn^{2+}

Les courbes de rendement représentées sur les figures 5.1 ont montré que l'oxydation de suspensions contenant au total $0.44 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ de $MnSO_4$ s'effectue avec un rendement constant jusqu'à une valeur de 0.14 M environ. Cette valeur, légèrement inférieure à la solubilité déterminée par Taylor ($\approx 0.15 \text{ M}$, [30]) pour les mêmes conditions, est explicable par le fait que lors d'une électrolyse, on se trouve dans un système dynamique (dissolution de $MnSO_4$ solide) et non pas à l'équilibre.

Le rendement électrochimique est donc constant tant que la concentration en Mn^{2+} dissout est approximativement égale à la concentration de saturation, c'est-à-dire tant que du $MnSO_4$ solide est encore présent dans le milieu. Ce rendement constant impose également que la concentration de Mn^{3+} en solution soit également constante, donc que la solubilité du $Mn_2(SO_4)_3$ soit très faible dans le milieu, ce qui a été montré par Ruetschi [6]. Dans ces conditions, la réaction d'oxydation suit une cinétique de pseudo ordre 0 par rapport au Mn^{2+} total. Cette cinétique apparente indique que la vitesse de dissolution de $MnSO_4$, qui dépend entre autre de la surface spécifique du solide, et de la concentration de l'espèce dissoute, n'est pas une étape limitante pour le système considéré. En effet, une vitesse de dissolution lente par rapport aux vitesses de diffusion et de transfert de charge se traduirait par une chute de rendement importante dans la première phase de l'électrolyse, selon une courbe de décroissance résultant de la différence entre la vitesse de disparition de Mn^{2+} due à l'oxydation et la vitesse de dissolution.

Lorsque le $MnSO_4$ solide est consommé, la concentration de Mn^{2+} n'est plus constante. En travaillant à courant imposé, il résulte d'une part que le potentiel d'oxydation augmente selon la loi de Nernst

(fig. 5.3, courbe 1), puisque le rapport des concentrations $[Mn^{3+}]/[Mn^{2+}]$ n'est plus constant, et d'autre part que le flux de matière vers l'électrode diminue, l'électrolyte s'appauvrissant en Mn^{2+} . Dans le domaine où la concentration passe de ~ 0.14 M à 0, la cinétique sera du 1^{er} ordre si la réaction s'effectue au courant limite, c'est-à-dire si la diffusion de l'espèce dissoute reste l'étape limitante pendant la durée de cette phase, ce qui est généralement le cas pour les réactions électrochimiques simples. Cet ordre n'a pas pu être déterminé expérimentalement, car les quelques valeurs de titrage de Mn^{3+} effectuées dans ce domaine n'offrent pas une précision suffisante pour pouvoir vérifier la dépendance linéaire de $\ln(C_{Mn^{2+}})$ par rapport au temps.

Dans le domaine où la concentration de Mn^{2+} décroît, la décomposition de l'eau devient la réaction principale, et le rendement en oxygène augmente jusqu'à 100 %, niveau atteint lorsque la conversion de Mn^{2+} en Mn^{3+} est complète.

(c) Evaluation de l'action catalytique de Ag^+ sur l'oxydation de Mn^{2+}

A partir des rendements en courant obtenus lors des expériences en présence (fig. 5.2.a) et en absence de Ag^+ (fig. 5.1.a), l'étape cinétiquement limitante pour l'oxydation de Mn^{2+} peut être déterminée. Pour cela, il est nécessaire de savoir si la réaction s'effectue au courant limite, c'est-à-dire si la concentration de Mn^{2+} est nulle à la surface de l'anode.

Le courant limite représente le courant pour lequel le transfert de charge a lieu à la vitesse maximale correspondant aux conditions hydrodynamiques. Lors d'un dégagement de gaz à l'électrode, l'épaisseur de la couche hydrodynamique est diminuée, et le courant limite

i [mA·cm ⁻²]	$\eta_{Mn^{3+}}$ [%]	$i_{Mn^{2+}}$ [mA·cm ⁻²]	$\delta_{Mn^{2+}}$ [cm]	i_{O_2} [mA·cm ⁻²]	$\log i_{O_2}$ [mA cm ⁻²]	\dot{V}_{O_2} [cm ³ ·cm ⁻² ·s ⁻¹]	$-\log \dot{V}_{O_2}$	$K_m = D/\delta_{Mn^{2+}}$ [cm·s ⁻¹]	$-\log K_m$
50	95	48	4.22×10^{-4}	2	0.30	1.52×10^{-4}	3.82	3.31×10^{-3}	2.48
100	95	95	2.13×10^{-4}	5	0.69	3.81×10^{-4}	3.42	6.57×10^{-3}	2.18
200	91	182	1.11×10^{-4}	18	1.26	1.37×10^{-3}	2.86	1.26×10^{-2}	1.90
300	84	252	0.80×10^{-4}	48	1.68	3.66×10^{-3}	2.44	1.75×10^{-2}	1.75
500	57	285	0.71×10^{-4}	215	2.36	1.64×10^{-2}	1.79	1.97×10^{-2}	1.70

Tableau 5.3: valeurs obtenues ou calculées à partir de la fig. 5.2

résultant est ainsi augmenté. Le courant total ne correspond donc plus au seul courant pour l'oxydation de la substance électroactive, mais la fraction du courant utilisée pour oxyder cette substance peut encore être considérée comme le courant limite, si la concentration est toujours nulle à la surface de l'anode.

A partir des valeurs de courant limite, l'épaisseur de la couche hydrodynamique δ_0 peut être calculée (relation 3.1.2). Les expériences avec et sans Ag^+ ayant été effectuées avec une agitation mécanique identique, δ_0 calculé doit être sensiblement égal, à condition que le dégagement d'oxygène sur l'électrode \dot{V}_{O_2} soit le même et que l'oxydation ait effectivement lieu au courant limite.

L'oxygène dégagé en absence de Ag^+ (fig. 5.1.a) correspond à $i_{\text{tot}} - i_{\text{Mn}^{2+}}$, soit $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, ou un débit $\dot{V}_{\text{O}_2} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (pour 358 K et 760 mmHg). Pour établir les comparaisons des δ_0 , il est nécessaire de déterminer la densité de courant à appliquer, en présence de Ag^+ , pour libérer un débit d'oxygène identique sur l'anode.

Le rapport des flux de matière parvenant à l'électrode en présence et en absence de Ag^+ permettra de déterminer le facteur d'accroissement réel E, mesuré au début de l'électrolyse, résultant de l'introduction du catalyseur dans l'électrolyte (relation 3.1.3).

Détermination de l'étape limitante en présence de catalyseur

Les résultats obtenus ou calculés pour différentes densités de courant figurent dans le tableau 5.3.

Si l'étape limitante est le transfert de charge, une augmentation de la densité de courant i provoque une augmentation de la surtension

(pour $C_{Mn^{2+}} = \text{cste}$) selon une croissance exponentielle définie par la relation de Tafel. La courbe permettant d'obtenir la valeur de b de Tafel est représentée à la fig. 5.6, courbe 2; elle a été calculée à partir de $\eta_{i_{\text{total}}}$. Le calcul de la droite de régression du $\log i = f(E_0)$ a donné: $\epsilon = a + 0.63 \log i$.

La valeur de la pente, de 0.63 V/décade, pour une réaction d'échange d'un seul électron, indique que la résistance d'oxydation de Mn^{2+} est due à un autre phénomène que la résistance de transfert de charge, dans quel cas elle aurait une valeur proche de 0.15 V/décade.

Si l'étape limitante est la diffusion, la vitesse d'oxydation ne dépend pas de la densité de courant appliquée i , et $\eta_i = \text{cste}$ pour une épaisseur δ_0 constante. Si δ_0 diminue, en raison d'une augmentation du débit de O_2 , cette relation n'est plus applicable, car le courant limite augmente.

La valeur de δ_0 variant pour les expériences mentionnées, nous avons établi une comparaison avec une corrélation de la littérature décrivant le transfert de matière global en fonction du débit de gaz formé à l'électrode \dot{V}_{gaz} , pour un système non agité (Ibl [31]):

$$\log K_m = a + 0.53 \cdot \log \dot{V}_{\text{gaz}} \quad (5.1.1)$$

Afin de comparer les résultats obtenus avec ceux de Ibl, le \log de K_m ($=D/\delta$) est reporté sur la figure 5.4 en fonction du \log de \dot{V}_{O_2} ($=\log \text{cste} \cdot i_{O_2}$), et la relation obtenue est:

$$\log K_m = b + 0.52 \cdot \log \dot{V}_{O_2} \quad (5.1.2)$$

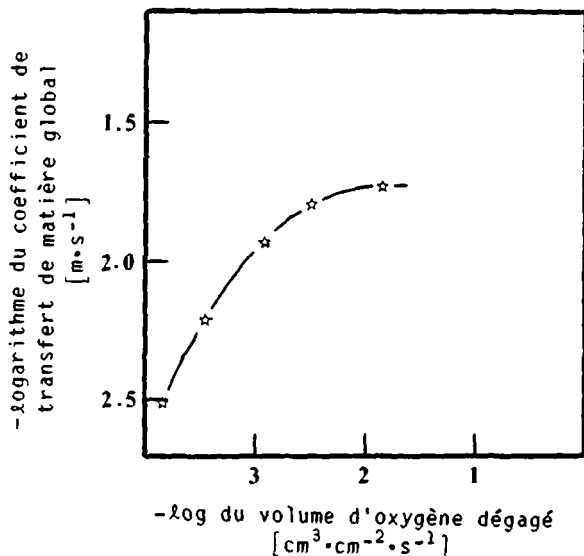


Figure 5.4: représentation du transfert de matière global en fonction du débit d'oxygène dégagé, en présence de Ag^+ .

L'analogie entre le coefficient expérimental et celui obtenu par Ibl permet de penser que les valeurs de couche de diffusion calculées (tab. 5.3), sur la base de l'hypothèse que la réaction s'effectue au courant limite sont correctes. De plus, l'extrapolation à $\dot{V}_{\text{O}_2}=0$, de la droite $\log (\delta_{\text{Mn}^{2+}})$ en fonction de $\log (i_{\text{O}_2})$, donne $\delta_{\text{Mn}^{2+}} \approx 6 \times 10^{-4}$ cm. Cette valeur est de l'ordre de grandeur de celles qui peuvent être estimées à partir des épaisseurs efficaces de couches limites calculées par Ibl: δ pour un disque tournant à $120 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1} = 4.6 \times 10^{-4}$ cm, [32]. On verra dans le texte qui suit que $\delta_{\text{Mn}^{2+}} \approx \delta_0$, raison pour laquelle cette comparaison est valable.

Sur cette base, on peut dire que l'oxydation de Mn^{2+} en présence de Ag^+ est une réaction contrôlée par la diffusion. Il est donc maintenant possible, à partir de la relation 3.1.4, de calculer l'épaisseur de la couche hydrodynamique δ_0 , égale pour une réaction instantanée à la somme des couches de diffusion de Mn^{2+} et Ag^{2+} (fig. 3.2).

Calcul de la couche hydrodynamique résultante avec $i_{O_2}=30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

La densité de courant pour laquelle le dégagement d'oxygène correspond à $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ est $i = 250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (figure 5.5). Le courant limite pour Mn^{2+} , égal à leur différence, est donc égal à $220 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

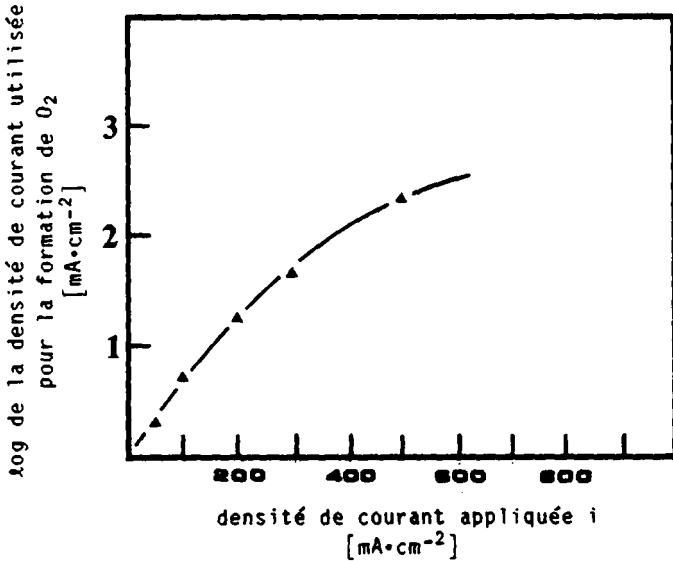


Figure 5.5: évolution de la densité de courant utilisée pour la formation de O_2 en fonction de la densité de courant appliquée.

Pour une concentration en Mn^{2+} de 0.15 M (saturation) et un coefficient de diffusion de $1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (voir § 5.1.3.b), on obtient:

$$\delta_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{1 \cdot F \cdot D \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{i_l} \approx 0.92 \times 10^{-4} \text{ [cm]} \quad (5.1.3)$$

Si $D_{\text{Mn}^{2+}} \approx D_{\text{Ag}^{2+}}$, l'épaisseur de la couche de diffusion pour $\delta_{\text{Ag}^{2+}}$ peut être calculée, selon (3.1.4):

$$\delta_{\text{Ag}^{2+}} = \frac{0.006}{0.15} \cdot 0.92 \times 10^{-4} = 3.7 \times 10^{-6} \text{ [cm]} \quad (5.1.4)$$

La valeur de δ_{Ag^+} représente moins de 5 % de $\delta_{Mn^{2+}}$ et l'épaisseur de la couche hydrodynamique totale δ_0 est:

$$\delta_0 = 0.96 \times 10^{-4} \text{ [cm]} \quad (5.1.5)$$

lorsque $i_{O_2} = 30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, correspondant à un débit $\dot{V}_{O_2} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Détermination de l'étape limitante en absence de catalyseur

En absence de Ag^+ (fig. 5.1.a), la densité de courant pour l'oxydation de Mn^{2+} $i_{Mn^{2+}}$ égale au produit du rendement par la densité de courant appliquée ($40 \% \cdot 50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) vaut $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

En posant l'hypothèse que l'oxydation s'effectue au courant limite, on obtient pour l'épaisseur de la couche hydrodynamique δ (3.1.2):

$$\delta = \frac{96'500 \cdot 1.4 \times 10^{-6} \cdot 1.5 \times 10^{-4}}{20 \times 10^{-3}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ [cm]} \quad (5.1.6)$$

Cette épaisseur de couche correspond à la couche hydrodynamique, avec un dégagement de gaz de $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, si l'oxydation de Mn^{2+} sans catalyseur s'effectue effectivement au courant limite. Or cette couche, mesurée dans des conditions hydrodynamiques identiques mais au courant limite (en présence de Ag^+) est égale à $1 \times 10^{-4} \text{ cm}$. L'hypothèse du courant limite en l'absence de Ag^+ est donc fautive. Ce résultat montre que l'oxydation de Mn^{2+} sans Ag^+ ne s'effectue pas au courant limite, ce qui implique la non-validité de la valeur de δ calculée pour une oxydation sans Ag^+ . Cette réaction est contrôlée par le transfert de charge, dont la constante, pour un matériau d'anode et une composition d'électrolyte donnés, dépend du potentiel selon l'équation: $k_f = k^0 \cdot \exp[\alpha n F / RT (E - E^0)]$.

Le rapport des courants utilisés pour l'oxydation de Mn^{2+} à Mn^{2+} en présence (220) et en absence (20) de catalyseur, égal au rapport des flux de matière vers l'électrode, permet de déterminer le facteur d'accélération réel dû à la réaction chimique de Mn^{2+} avec Ag^{2+} , de même que la concentration de Mn^{2+} à l'interface de la réaction sans Ag^{+} (3.1.6).

$$E = \frac{220}{20} = 11 = \frac{C_{Mn^{2+}\infty}}{C_{Mn^{2+}i} - C_{Mn^{2+}\infty}} \cdot \frac{\delta_0}{\delta_{Mn^{2+}}} \quad (5.1.7)$$

Pour une oxydation à $i = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, en absence de Ag^{+} :

$$C_{Mn^{2+}i} = 0.91 \cdot C_{Mn^{2+}\infty}, \text{ soit } \approx 0.136 \text{ M} \quad (5.1.8)$$

En conclusion, les calculs effectués ci-dessus ont permis la détermination des étapes cinétiquement limitantes, soit le transfert de charge lors de l'oxydation de Mn^{2+} sans catalyseur, et la diffusion, lors de la réaction avec catalyseur. L'augmentation de la cinétique globale en présence de catalyseur est donc entièrement due à la réaction chimique entre Mn^{2+} et Ag^{2+} , et n'est pas due à une diminution de la couche de diffusion de Mn^{2+} , $\delta_{Mn^{2+}}$, si l'on néglige l'épaisseur de $\delta_{Ag^{+}}$, qui représente moins de 5 % de la couche hydrodynamique δ_0 . En d'autres termes, le plan sur lequel a lieu la réaction chimique est si proche de l'électrode qu'il ne contribue pas à diminuer la distance à parcourir pour le Mn^{2+} , mais l'existence-même de ce plan provoque la disparition totale de Mn^{2+} à la surface de l'électrode, augmentant ainsi fortement le gradient de concentration à l'intérieur de la couche. L'oxydation de Mn^{2+} par l'intermédiaire de la réaction chimique avec Ag^{2+} peut être assimilée à une oxydation s'effectuant au courant limite sur une électrode de Ag^{+}/Ag^{2+} .

(d) Mesures du potentiel d'anode en fonction de la densité de courant

Le potentiel d'anode en présence de catalyseur pour $i=200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, mesuré en fonction du temps et représenté à la fig. 5.3, courbe 1, se comporte de manière similaire au rendement en courant. Il n'est pas influencé jusqu'à $X=68 \%$, soit $C=0.14 \text{ M}$, tant que la concentration de l'espèce dissoute est constante. Il augmente ensuite rapidement jusqu'à atteindre la valeur du potentiel final E_f , correspondant au dégagement de O_2 sur l'anode.

Les mesures de potentiel en fonction des différentes densités de courant ont servi à représenter la courbe $E = f(i)$. Sur la figure 5.6, courbe 1, est reportée la densité de courant appliquée en fonction du potentiel initial E_0 . La courbe 2 représente la densité de courant consommée par le manganèse, la courbe 3 la densité de courant consommée par l'oxygène, et la courbe 4 la densité de courant appliquée en fonction du potentiel final E_f (tableau 5.2 et 5.3).

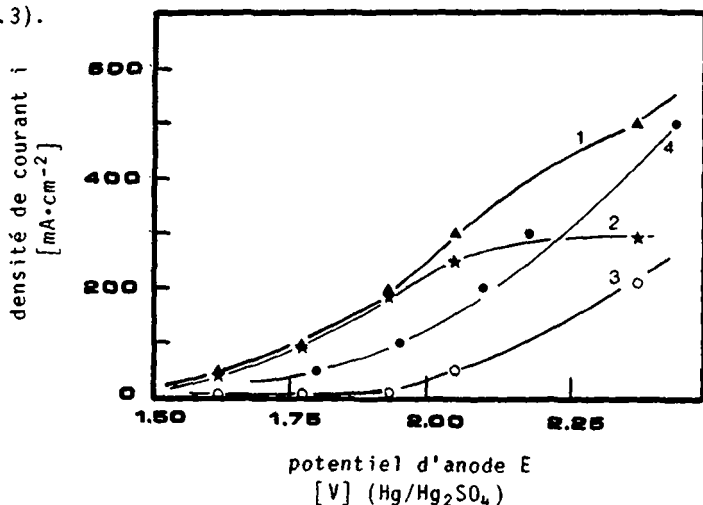


Figure 5.6: représentation de la densité de courant en fonction du potentiel initial, $i=f(E_0)$: (1) i total appliqué; (2) $i_{\text{Mn}^{2+}}$; (3) i_{O_2} ; (4) représentation en fonction du potentiel final, $i=f(E_f)$.

La densité de courant utilisée pour l'oxygène est négligeable jusqu'à $E \approx 1.95$ V. A partir de ces courbes, les conditions optimales de sélectivité pour l'oxydation de Mn^{2+} sont estimées à $E_0 \approx 1.95$ V et $i \approx 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La comparaison des potentiels finaux mesurés en fin d'électrolyse lorsque la totalité de Mn^{2+} est converti (courbe 4) avec les valeurs calculées de $i_{O_2} = f(E_0)$ (courbe 3), montre une différence considérable. Cette différence peut être expliquée par le fait que H_2O s'oxyde alors préférentiellement sur l'argent, ce qui provoque un abaissement de la surtension de dégagement de O_2 . Cet effet catalytique de Ag^+/Ag^{2+} sur la décomposition de l'eau a également été observé par voltamétrie cyclique (§ 5.1.3.c).

5.1.3 Voltamétrie cyclique

Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus par voltamétrie cyclique; la technique ainsi que l'appareillage sont décrits au § 4.2. Les oxydes se formant à la surface de l'anode en platine étant susceptibles de gêner l'interprétation des voltamogrammes de solutions contenant les ions à analyser, le comportement électrochimique du platine dans l'acide sulfurique seul à 20 et 88 % a été étudié. Ensuite sont présentés les résultats obtenus pour les couples Mn^{2+}/Mn^{3+} et Ag^+/Ag^{2+} , pris séparément, puis ensemble.

(a) Comportement électrochimique du Pt dans H_2SO_4

H_2SO_4 , 20 %

La figure 5.7.a représente un voltamogramme obtenu dans H_2SO_4 20 %, à température ambiante.

Les pics apparaissant dans le domaine cathodique sont à peu près symétriques, et se trouvent à $E_{p1a} = -0.57$ V et $E_{p2a} = -0.44$ V. Dans le domaine anodique, on distingue lors du balayage aller 3 vagues peu visibles, entre $E = 0.25$ et $E = 0.75$ V, donc avant le dégagement de l'oxygène, alors qu'apparaît un seul pic net et très intense lors du balayage retour à $E_{pc} = 0.0$ V.

La fig. 5.7.b reporte un voltamogramme tiré de la littérature [34] et obtenu dans H_2SO_4 5 % à température ambiante.

H_2SO_4 , 88 %

La figure 5.8 rassemble les résultats obtenus dans H_2SO_4 à 88 %, à température ambiante (courbe 1) et à 85 °C (courbe 2).

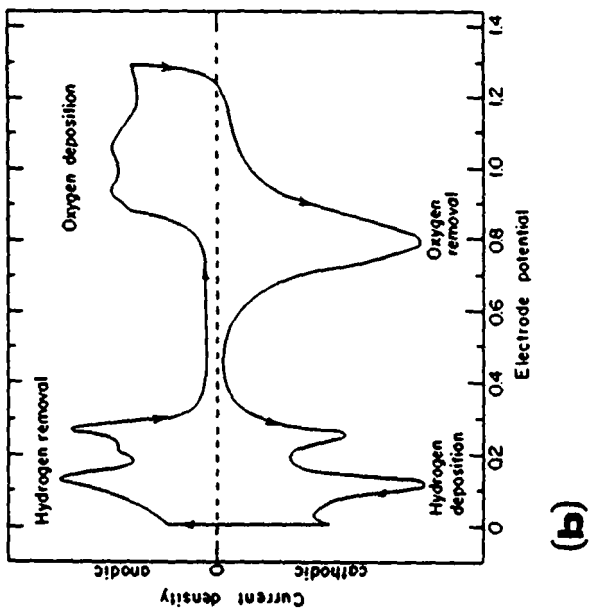
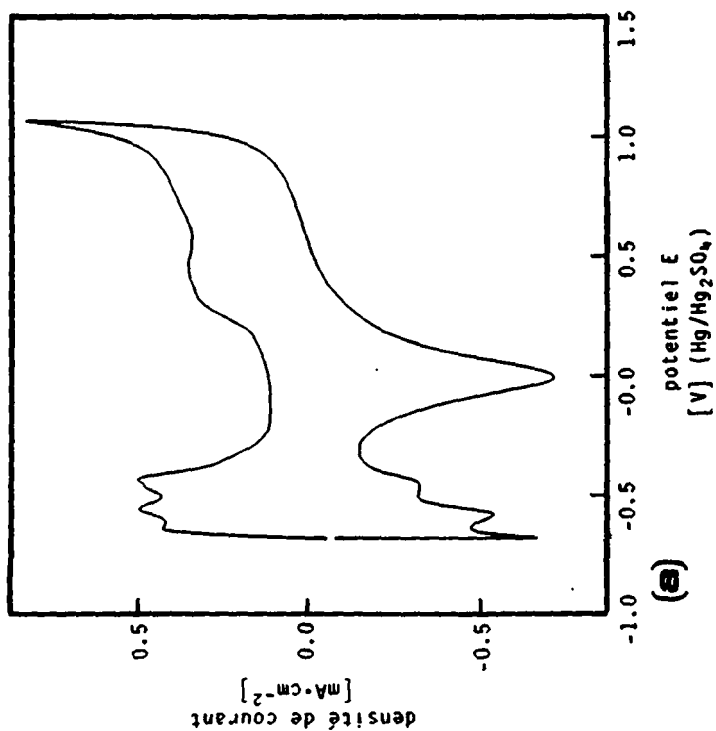


Figure 5.7: comportement du platine dans H_2SO_4 dilué: (a) $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 20 %; $T=22^\circ\text{C}$; $v=500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 5 %; T ambiante; $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

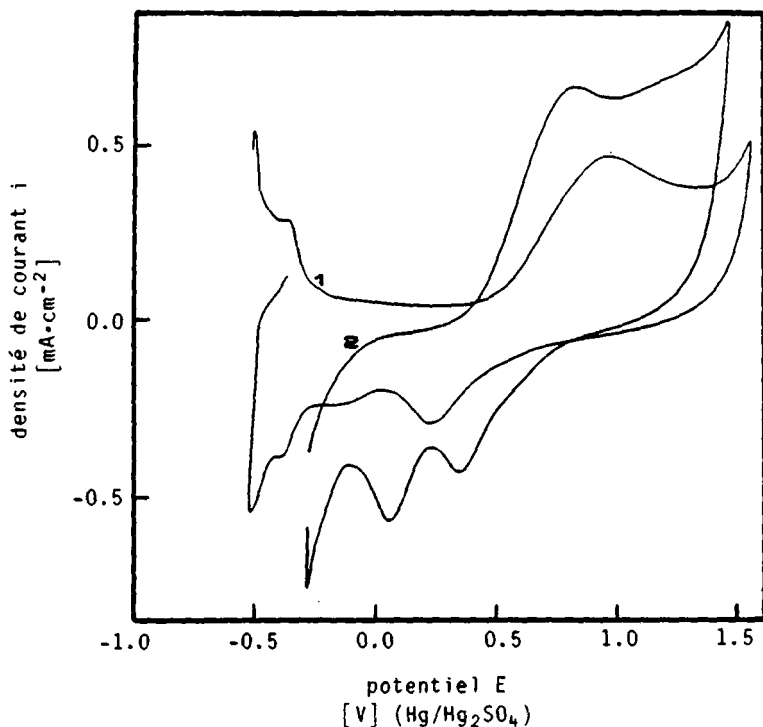


Figure 5.8: voltamogrammes de H_2SO_4 88 % sur une électrode de Pt; (1) $T=22\text{ }^\circ\text{C}$; (2) $T=85\text{ }^\circ\text{C}$; $v=500\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A température ambiante, les pics du domaine cathodique à $E_{p1} = -0.52$ et $E_{p2} = -0.42\text{ V}$ sont parfaitement réversibles. Le domaine anodique comporte, avant le dégagement de O_2 , un seul pic pour la courbe aller à $E_{pa} = 0.92\text{ V}$. La courbe retour présente, avant les 2 pics de l'hydrogène, 2 autres pics, à $E_{p1c} = 0.23$ et $E_{p2c} = -0.17\text{ V}$.

A température élevée, les pics du domaine cathodique ont totalement disparu. Dans le domaine anodique apparaissent sur la courbe aller un pic à $E_{p1a} = 0.8\text{ V}$ et une vague à $E \approx 1.2\text{ V}$. La courbe de retour comprend 2 pics à $E_{p1c} = 0.35$ et $E_{p2c} = 0.08\text{ V}$, avant le dégagement de l'hydrogène.

(b) Etude du couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ dans H_2SO_4 88 % à 85 °C

La courbe 1 de la figure 5.9 représente un voltamogramme obtenu pour le couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, la courbe 2 représentant celui du solvant. Cette courbe de référence, présentée ici à une autre échelle, permet de calculer avec une plus grande précision les courants de pics dus au manganèse.

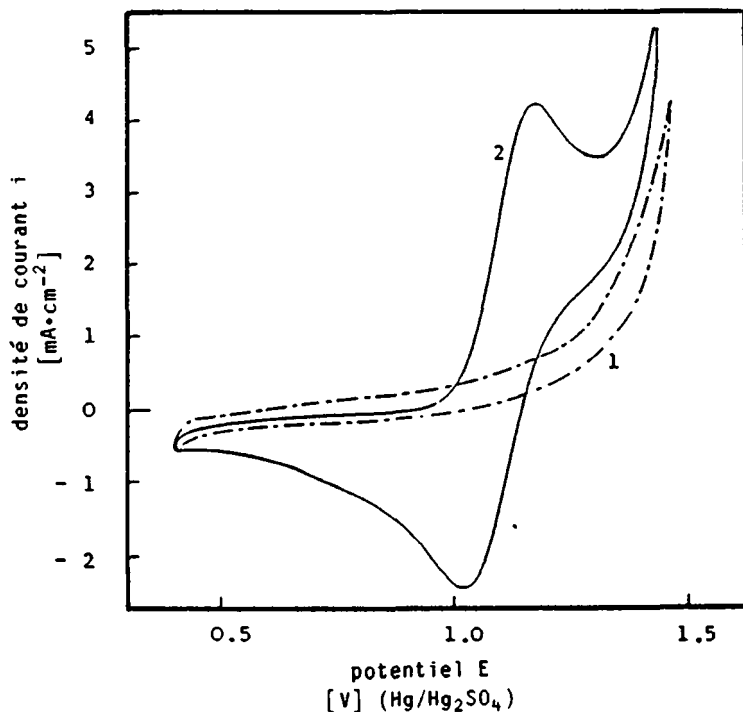


Figure 5.9: (1) voltamogramme du couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ dans H_2SO_4 88 %; MnSO_4 5×10^{-2} M; $T=85$ °C; $v=100$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (2) H_2SO_4 88 % seul, mêmes conditions.

Le pic d'oxydation anodique apparaît au potentiel $E_{\text{pa}} = 1.17$ V, et cette valeur permet de déterminer, à partir de la relation 4.2.4, le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$, indépendant des concentrations, et

caractérisant le couple Mn^{2+}/Mn^{3+} dans le solvant considéré:

$$E_{1/2}(Mn^{2+}/Mn^{3+}) = 1.14 [V], \text{ soit } 1.74 [V] \text{ NHE} \quad (5.1.9)$$

La séparation des pics anodiques et cathodiques, $\Delta E_p = 125 \text{ mV}$, pour $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, permet de calculer la constante de vitesse électrochimique standard k^0 du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} à 85°C , en utilisant la relation de Nicholson (4.2.6). A $\Delta E_p = 125 \text{ mV}$ correspond $\phi = 0.32$, et la valeur obtenue pour k^0 est:

$$k^0 = 1.2 \pm 0.3 \times 10^{-3} [\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}] \quad (5.1.10)$$

Influence de la concentration de Mn^{2+}

Les voltamogrammes obtenus avec différentes concentrations de Mn^{2+} à 85°C sont représentés sur la figure 5.10.a, et les valeurs de i_{pa} correspondantes, reportées en fonction de la concentration de $MnSO_4$ sur la fig. 5.10.b. La variation de i_{pa} est proportionnelle à $C_{Mn^{2+}}$, et la pente de la droite obtenue permet de calculer le coefficient de diffusion de Mn^{2+} à partir de l'équation de Randles-Sevcik (4.2.3):

$$D_{Mn} = 1.6 \times 10^{-6} [\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}] \quad (5.1.11)$$

Influence de la vitesse de balayage

La figure 5.11.a montre l'influence de la vitesse de balayage sur les pics du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} ; la linéarité entre i_{pa} et $v^{1/2}$ est vérifiée par la fig. 5.11.b, et permet également de calculer le coefficient de diffusion en appliquant la même équation (4.2.3):

$$D_{Mn} = 1.0 \times 10^{-6} [\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}] \quad (5.1.12)$$

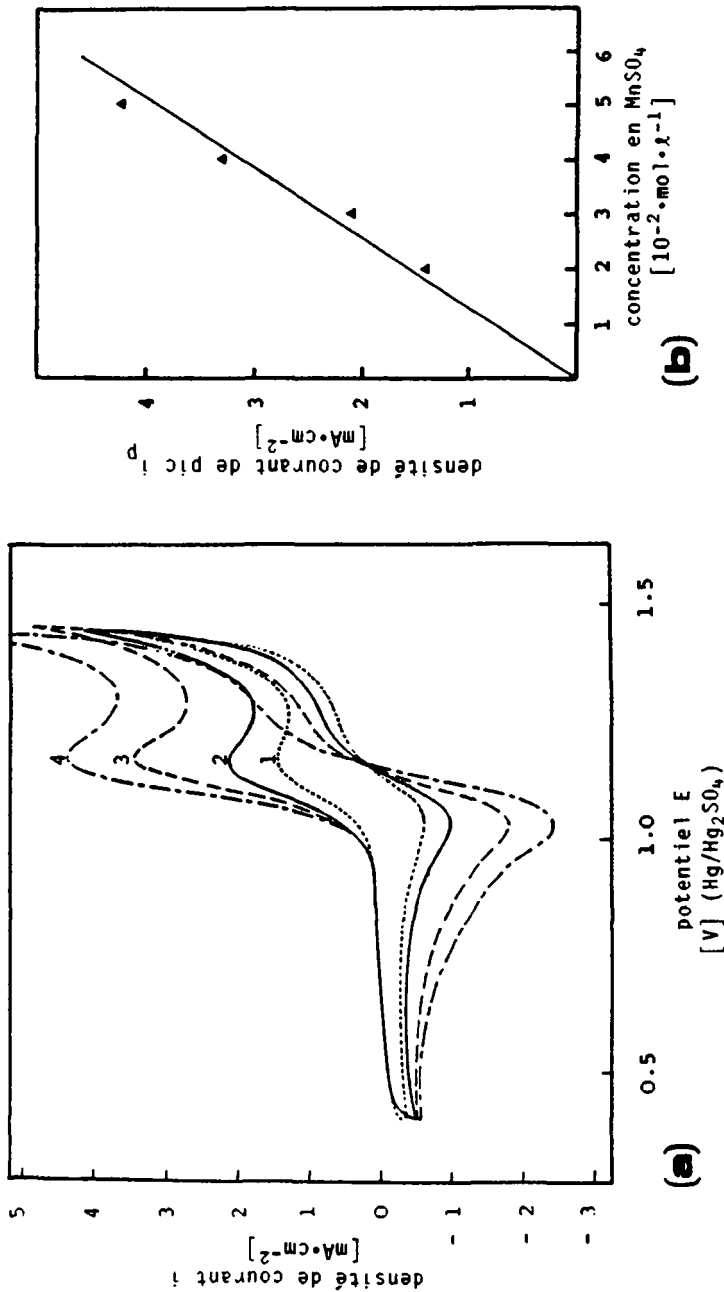
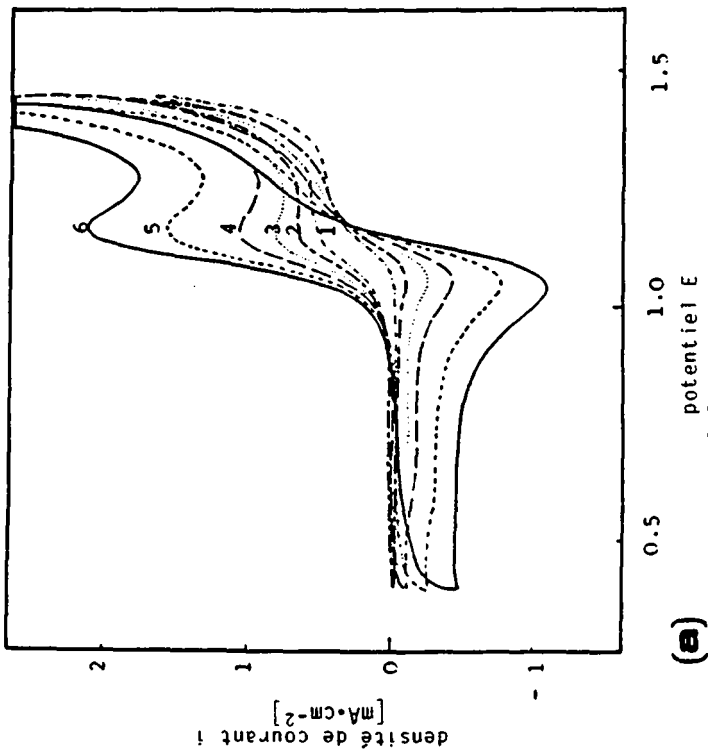
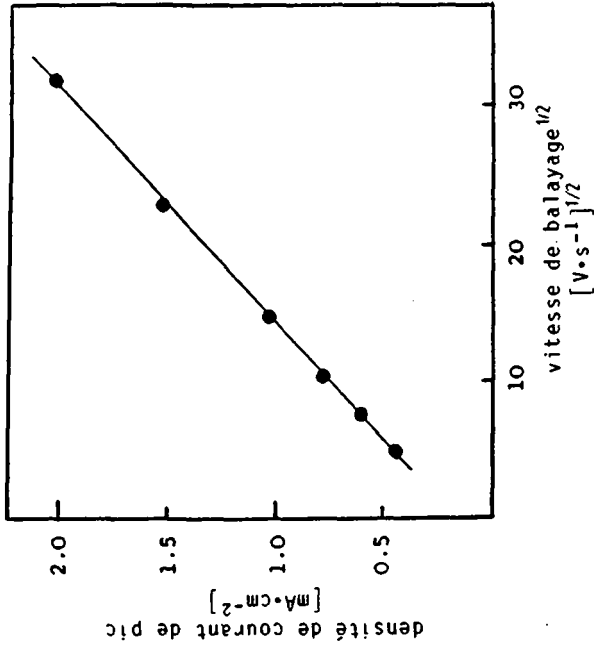


Figure 5.10: (a) voltammogrammes du couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ dans H_2SO_4 88 %, pour différentes concentrations de MnSO_4 : 2, 3, 4, et 5×10^{-2} M pour les courbes 1 à 4 respectivement; $T=85^\circ\text{C}$; $v=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) valeurs reportées de i_p en fonction de la concentration de MnSO_4 .



(a)



(b)

Figure 5.11: voltammogrammes du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} dans H_2SO_4 88 %, à différentes vitesses de balayage: 2, 5, 10, 50 et 100 $mV \cdot s^{-1}$ pour les courbes 1 à 6 respectivement; $T=85^\circ C$; concentration de $MnSO_4$ 3×10^{-2} ; (b) valeurs reportées de i_{pa} en fonction de $v^{1/2}$.

Influence de la température

Selon le tableau 5.4 reportant les intensités de pics anodiques et cathodiques, le rapport i_{pa}/i_{pc} diminue avec la température jusqu'à 50 °C, puis reste constant à une valeur moyenne de $i_{pa}/i_{pc} = 1.33$ entre 50 et 80 °C.

T [°C]	i_{pa} [mA·cm ⁻²]	i_{pc}	i_{pa}/i_{pc}
20	0.66	0.43	1.53
30	0.82	0.56	1.46
40	0.95	0.66	1.44
50	1.02	0.76	1.34
60	1.18	0.86	1.37
70	1.34	1.02	1.31
80	1.40	1.02	1.37

Tableau 5.4: influence de la température sur le rapport i_{pa}/i_{pc} du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} , dans H_2SO_4 88 %, $MnSO_4$ 2×10^{-2} M.

Polarisation stationnaire

Des mesures de polarisation stationnaire effectuées avec le couple Mn^{2+}/Mn^{3+} dans H_2SO_4 88 % à 85 °C ont permis d'établir la droite de Tafel $\epsilon = a + b \log i$ présentée à la figure 5.12. Le potentiel standard apparent, déterminé graphiquement, est: $E^0' = 0.95$ V.

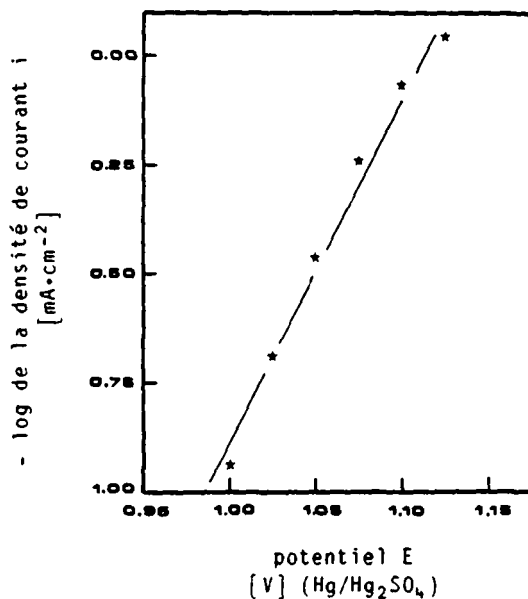


Figure 5.12: droite de Tafel pour l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} dans H_2SO_4 88 % à 85°C ; $\text{MnSO}_4 \approx 1 \times 10^{-1}$ M.

La pente de la droite de Tafel est:

$$b = 125 \text{ [mV} \cdot \text{décade}^{-1}] \quad (5.1.13)$$

A partir de la valeur de cette pente, b , le coefficient de transfert α pour la réaction anodique a été calculé selon la relation $b = -2.3 \text{ RT}/\alpha nF$:

$$\alpha \approx 0.57 \quad (5.1.14)$$

L'extrapolation de la droite de Tafel à $\epsilon = 0$ donne la valeur du courant d'échange i_0 :

$$i_0 \approx 0.5 \times 10^{-1} \text{ [mA} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (5.1.15)$$

A partir des mêmes mesures de polarisation stationnaire, on calcule les valeurs du logarithme de $[(i_x - i)/i]$, qui sont reportées en fonction du potentiel sur la figure 5.13. Pour un transfert de charge très rapide, auquel il est possible d'appliquer la loi de Nernst pour connaître les concentrations de surface, la pente de la droite représentée doit être égale à $2.3 RT/nF$, soit 72 mV à 85 °C. La pente obtenue est égale à 78 mV, et coupe l'abscisse à la valeur du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$:

$$E_{1/2} = 1.09 \text{ [V]} \quad (5.1.16)$$

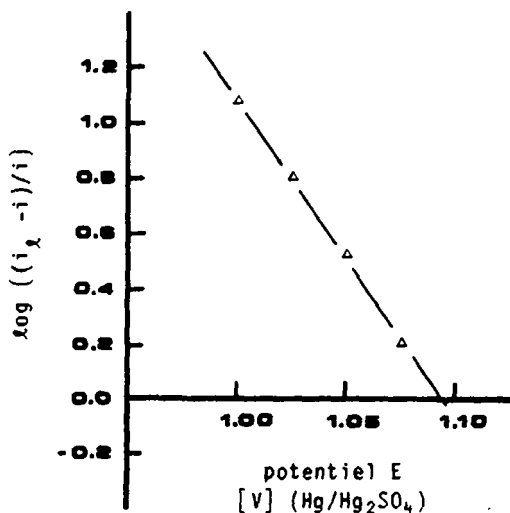


Figure 5.13: $\log [(i_x - i)/i] = f(E)$ pour l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} dans H_2SO_4 88 % à 85 °C, tracée à partir d'une courbe de polarisation stationnaire; $MnSO_4 = 1 \times 10^{-2}$ M.

(c) Etude du couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$

La figure 5.14 représente le voltamogramme du couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$, à 15 °C. Cette température a été choisie, car la réaction de décomposition de H_2O par Ag^{2+} ($4 \text{ Ag}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ Ag}^+ + \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+$), devient rapide à une température plus élevée, et le pic cathodique $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ disparaît.

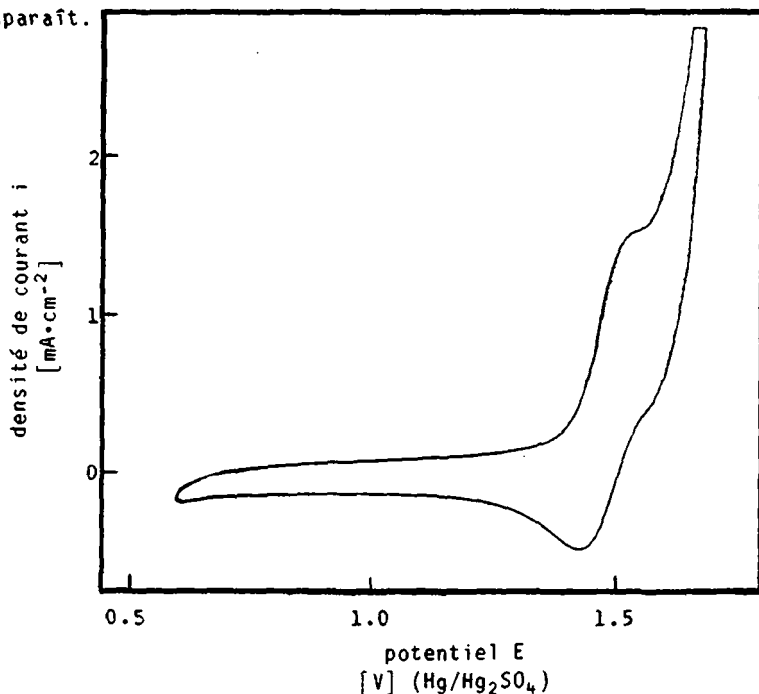


Figure 5.14: voltamogramme du couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$ dans H_2SO_4 88 % à 15 °C; Ag_2SO_4 5×10^{-3} M; $v = 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

L'épaule pour l'oxydation de Ag^+ apparaît à $E_{\text{pa}} = 1.52 \text{ V}$, et la séparation entre les pics anodiques et cathodiques est $\Delta E_{\text{p}} = 70 \text{ mV}$ pour $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

La valeur du potentiel de demi-vague est (4.2.4):

$$E_{1/2}(\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}) = 1.49 [\text{V}] = 2.09 [\text{V}] \text{ NHE} \quad (5.1.17)$$

et la constante de vitesse électrochimique standard du couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$ à 15 °C, pour $\phi=2.5$, est (4.2.6):

$$k^0 = 1.0 \pm 0.3 \times 10^{-2} \text{ [cm}\cdot\text{s}^{-1}] \quad (5.1.18)$$

(d) Etude du couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ en présence de Ag^+

Influence du potentiel d'inversion sur le pic cathodique $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$

Les voltamogrammes du couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ en présence de Ag^+ pour différentes valeurs du potentiel d'inversion anodique E_λ sont représentés sur la figure 5.15.a. Les intensités des pics cathodiques i_{pc} sont reportées en fonction de E_λ sur la fig. 5.15.b.

Pour $E_\lambda < 1.5 \text{ V}$, c'est-à-dire inférieur au potentiel d'oxydation de Ag^+ , i_{pc} est indépendant du potentiel d'inversion E_λ , et son intensité correspond aux valeurs obtenues en absence de Ag^+ . Pour $1.5 < E_\lambda < 1.8 \text{ V}$, i_{pc} augmente considérablement, jusqu'à une valeur de "palier" de $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit 2.5 fois plus élevée que la densité de courant mesurée en absence de Ag^+ (fig. 5.1.b).

Influence de la concentration de Mn^{2+} et de Ag^+ sur le pic de Ag^+

Les densités de courant de pics anodiques obtenues pour différentes concentrations de Mn^{2+} et Ag^+ sont reportées sur la figure 5.16 et 5.17 respectivement. Le courant du pic anodique augmente proportionnellement avec la concentration de Mn^{2+} , alors qu'il est indépendant de la concentration de Ag^+ .

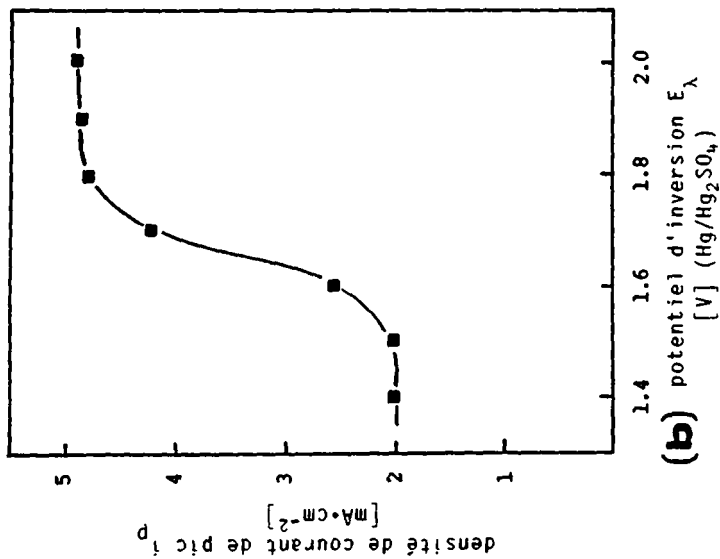
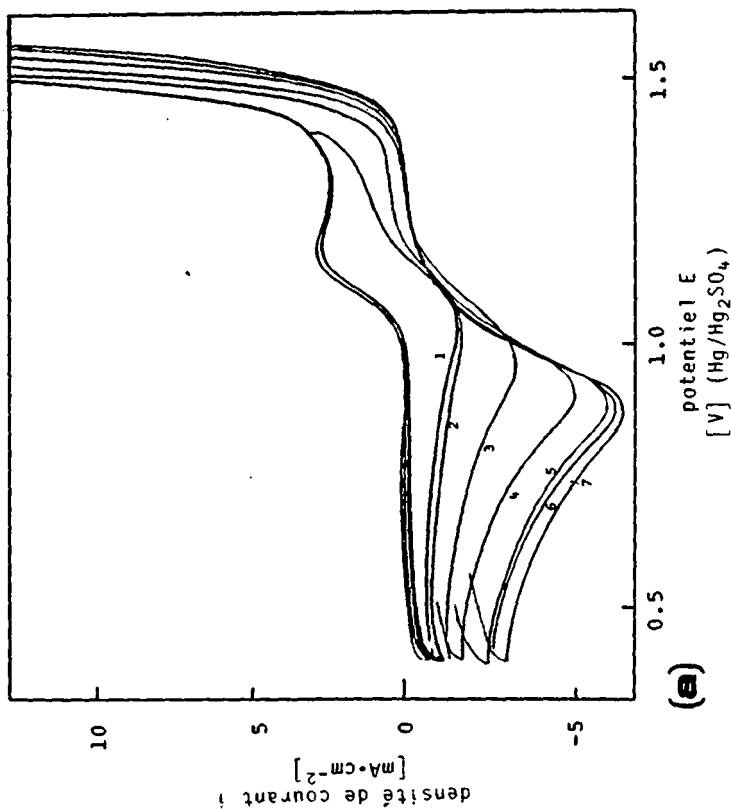


Figure 5.15: (a) influence du potentiel d'inversion E_λ sur le pic de réduction de Mn^{3+} en présence de Ag^+ ; $E_\lambda = 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9$ et 2.0 pour les courbes 1 à 7 respectivement; $MnSO_4 \ 3 \times 10^{-2} \ M$; $Ag_2SO_4 \ 5 \times 10^{-3} \ M$; $H_2SO_4 \ 88 \ %$; $T = 85 \ ^\circ C$; (b) valeurs reportées de la densité de courant du pic cathodique i_{pc} en fonction de E_λ .

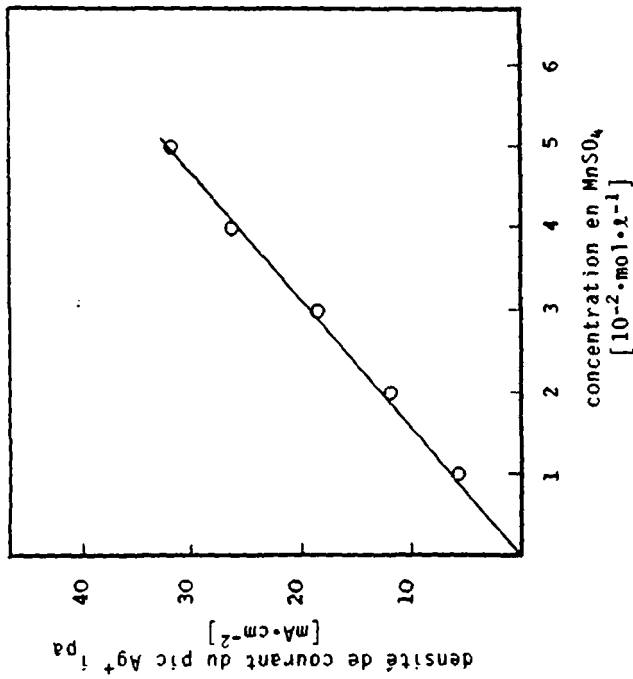


Figure 5.16: influence de la concentration de MnSO_4 sur le pic d'oxydation de Ag^+ ; Ag_2SO_4 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$; H_2SO_4 88 %; $T = 85^\circ \text{C}$; $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

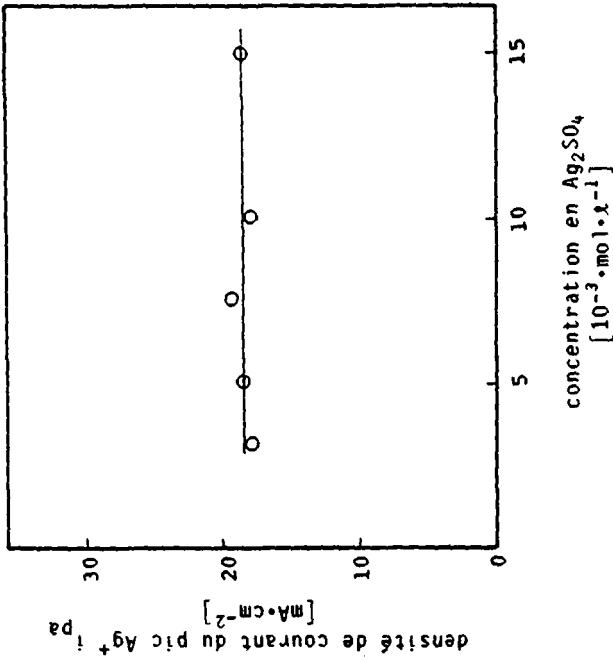


Figure 5.17: influence de la concentration de Ag_2SO_4 dans les mêmes conditions; MnSO_4 $3 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Influence de la vitesse de balayage sur le pic de Ag^+

La densité de courant du pic anodique de Ag^+ $i_{\text{pa}}(\text{Ag}^+)$ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $v^{1/2}$ est représentée à la figure 5.18; dans la région I, le courant du pic de Ag^+ augmente linéairement avec $v^{1/2}$ alors qu'il est indépendant de v dans la région III.

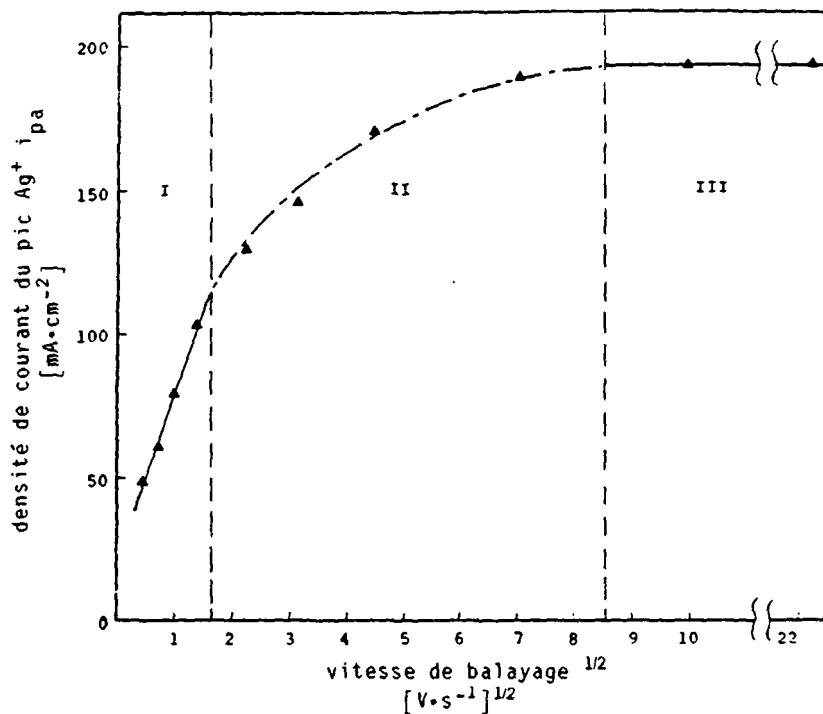


Figure 5.18: variation de $i_{\text{pa}}(\text{Ag}^+)$ avec $v^{1/2}$, en présence de Mn^{2+} ; MnSO_4 5×10^{-2} M; Ag_2SO_4 5×10^{-3} M; H_2SO_4 88 %; $T=85^\circ\text{C}$.

5.1.4 Interprétation des résultats de voltamétrie cyclique

(a) Comportement électrochimique du platine dans H_2SO_4

Le voltamogramme obtenu dans H_2SO_4 20 % est très similaire à celui présenté dans la littérature [34] (fig. 5.7). Dans le domaine anodique, les trois vagues visibles sur la courbe de balayage aller résultent, selon Conway, de la déposition de l'oxygène sous forme de 3 adsorptions successives de OH^- . La réduction de cet oxyde montre que le processus est irréversible ($\Delta E_p > 250$ mV), ce qui est dû, selon les mêmes auteurs à une transformation du film de OH^- adsorbé en $Pt-O$ ou $Pt-OH$. Les pics obtenus dans le domaine cathodique proviennent de deux types de liaisons de l'hydrogène sur deux faces cristallines du platine [34].

Le spectre expérimental présente quelques très légères différences au niveau de la formation de l'oxyde: les trois pics du domaine anodique sont plus difficiles à observer, mais leur forme dépend très fortement de l'état de surface de l'électrode.

Les spectres obtenus dans H_2SO_4 88 % présentent lors du balayage retour deux pics, plus ou moins intenses, qui sont dus à un processus d'oxydation en deux étapes: en première étape, OH^- est déposé, en seconde étape H^+ est enlevé, laissant O^{2-} chimiquement lié à la surface. Si le platine est polarisé pendant un certain temps à un potentiel élevé, le film d'oxyde ainsi formé peut être relativement épais [34].

Ces essais préliminaires sur le platine ont amené les constatations suivantes:

- Les oxydes de Pt ne sont pas réversibles, et l'irréversibilité augmente avec la concentration de l'acide ($\Delta E_p > 250$ mV à 20 % et 450 à 500 mV à 88 %); au contraire, les adsorptions d'hydrogène sont parfaitement réversibles ($\Delta E_p < 20$ mV), lorsqu'elles sont observées.
- Le courant anodique d'oxydation diminue lorsqu'on augmente la concentration d'acide, ce qui est sans doute dû à la diminution de concentration des ions OH^- dans la solution.
- Lorsque l'acide est concentré, les pics d'hydrogène sont nettement moins visibles à température élevée qu'à température ambiante. Ceci résulte de la présence de SO_2 obtenu par réduction cathodique de H_2SO_4 , qui s'adsorbe très rapidement à l'électrode et masque les pics anodiques de l'hydrogène.
- Le dégagement de O_2 est déplacé vers les potentiels anodiques d'environ 500 mV lorsque la concentration de H_2SO_4 passe de 20 à 88 %. Le dégagement de H_2 est également déplacé, pour H_2SO_4 88 %, de ~200 mV pour la courbe à 85 °C, et 500 mV pour la courbe à 20 °C. Ces déplacements résultent de la diminution de l'activité et de la concentration des ions OH^- et H^+ dans la solution.

(b) Couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$

Les résultats obtenus avec $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ont permis de déterminer des constantes physiques, thermodynamiques ou cinétiques comme le coefficient de diffusion D , le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$, la constante de vitesse standard électrochimique k^0 et le coefficient de transfert de charge α .

Coefficient de diffusion

L'application de l'équation de Randles-Sevcik aux densités de courant de pics anodiques i_{pa} mesurées pour différentes concentrations ou vitesses de balayage a conduit à 2 valeurs du coefficient

de diffusion pour Mn^{2+} : $D = 1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot s^{-1}$ pour $i_{pa} = f(C)$ et $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot s^{-1}$ pour $i_{pa} = f(v^{1/2})$. La valeur moyenne obtenue est $1.3 \pm 0.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot s^{-1}$. Les grandes différences entre les valeurs expérimentales sont attribuées à de légères variations de température ($\pm 2^\circ C$) ou de concentration du solvant ($\pm 1\%$). De plus, le calcul de D a été effectué pour un système réversible, et le paragraphe suivant montrera que ce n'est pas tout à fait exact. La valeur du coefficient de diffusion de Mn^{3+} ($D = 1.93 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot s^{-1}$) déterminée par Kuhn [35] dans H_2SO_4 6.15 M à $25^\circ C$, supposée par le même auteur égale à celle de $D_{Mn^{2+}}$, a été extrapolée aux conditions de ce travail selon la relation de Stokes-Einstein, $D \cdot \mu / T = \text{cste}$. La viscosité dynamique de H_2SO_4 88 %, que nous avons mesurée à $81^\circ C$, est $5.1 \pm 0.1 \text{ cP}$, et la valeur estimée pour $D_{Mn^{2+}}$ à $81^\circ C$ est:

$$D_{Mn^{2+}} = \frac{354}{5.1} \cdot \frac{1.93 \times 10^{-6} \cdot 2.7}{298} = 1.2 \times 10^{-6} [\text{cm}^2 \cdot s^{-1}]$$

A $85^\circ C$, D sera légèrement supérieur ($\approx 1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot s^{-1}$), et le bon accord entre cette valeur tirée de la littérature et les résultats obtenus, calculés pour l'échange d'un seul électron ($n=1$), confirme que l'ion Mn^{2+} arrive à la surface du platine et s'oxyde directement en Mn^{3+} , par transfert d'un seul électron par ion; il n'y a donc pas de formation de composé intermédiaire, comme par exemple Mn^{4+} .

Potentiel de demi-vague

Deux valeurs ont été obtenues pour $E_{1/2}$. La première, $E_{1/2} = 1.14 \text{ V}$, a été calculée à partir de la voltamétrie cyclique, en admettant un système réversible. La seconde, $E_{1/2} = 1.09 \text{ V}$, a été obtenue à partir

de la polarisation stationnaire. La droite reportant le \log de $[(i_{\infty}-i)/i]$ en fonction de E (fig. 5.13) permet de déterminer si le système rédox étudié répond à la loi de Nernst, c'est-à-dire s'il peut être qualifié de réversible. Pour un système parfaitement réversible, la pente de cette droite doit être de 72 mV à 85 °C. La pente résultante, de 78 mV, indique que le système Mn^{2+}/Mn^{3+} est proche de la réversibilité, mais qu'il ne peut pas être considéré comme parfaitement réversible. Par conséquent, la valeur de $E_{1/2}$ obtenue par la méthode stationnaire est plus correcte que la valeur obtenue par la voltamétrie cyclique. Pour un système proche de la réversibilité, c'est-à-dire quasi réversible, E_p varie en fonction de la vitesse de balayage v , et $E_{1/2}$ serait estimé plus correctement par la formule $E_{pa}-1/2\Delta E_p$, soit 1.17-0.06=1.11 V. La valeur moyenne de $E_{1/2}$ est donc de 1.10 V, soit 1.70 V NHE. La valeur déterminée par Vetter et Manecke [36] dans H_2SO_4 15 N à 25 °C, de 1.51 V, montre que l'activité des ions Mn^{2+} en milieu très concentré est fortement réduite, puisque $E_{1/2}$ subit un déplacement très net vers les potentiels anodiques.

Constante de vitesse standard électrochimique et courant d'échange

Pour un système quasi-réversible, la séparation entre les pics anodiques et cathodiques ΔE_p varie avec la vitesse de balayage v , et permet d'estimer la constante k^0 , à partir de l'équation (4.2.6). La valeur calculée, $k^0 \approx 1.2 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, indique que la cinétique est relativement rapide.

La droite de Tafel, tracée à partir de la polarisation stationnaire, a permis de déterminer approximativement la valeur de la densité du courant d'échange: $i_0 = 5 \times 10^{-2} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Cette valeur se situant à mi-chemin entre les valeurs limites habituelles de i_0 , il est difficile de prévoir quelle sera l'étape limitante d'une telle réaction pour une densité de courant ordinaire, soit 200 à 300 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Coefficient de transfert α

La symétrie des réactions d'oxydo-réduction, c'est-à-dire la "facilité" avec laquelle s'effectue l'oxydation par rapport à la réduction, est exprimée par le coefficient de transfert α . La valeur de 0.57 pour la réaction anodique, obtenue à partir de Tafel ($b=125$ mV), indique que l'oxydation de Mn^{2+} s'effectue avec une énergie d'activation plus faible que la réduction. La symétrie des pics en voltamétrie cyclique, ou le rapport de i_{pa}/i_{pc} , étant également une indication de la barrière d'activation, ces résultats peuvent aussi être obtenus à partir des voltamogrammes. A partir de la fig. 5.9, on peut prévoir que α pour l'oxydation sera compris entre 0.5 et 0.7, le pic anodique étant plus pointu que le pic cathodique [27]. D'autre part, le tableau 5.4 a montré que le rapport moyen de i_{pa}/i_{pc} entre 50 et 80 °C est égal à 1.33. Cette valeur correspond parfaitement au rapport de $\alpha/(1-\alpha)$, soit $0.57/0.43 = 1.33$.

(c) Couple Ag^+/Ag^{2+}

L'étude du couple Ag^+/Ag^{2+} a montré que Ag^{2+} n'est pas stable dans les conditions utilisées (H_2SO_4 88 %, 85 °C) et décompose l'eau selon l'équation: $4 Ag^{2+} + 2 H_2O \rightarrow 4 Ag^+ + O_2 + 4 H^+$. Pour une température donnée, une augmentation de la vitesse de balayage a pour effet d'augmenter le rapport i_{pc}/i_{pa} , montrant que la disparition du pic cathodique Ag^{2+}/Ag^+ est effectivement due à la cinétique très rapide de la réaction avec H_2O . A une température supérieure à ~40 °C, le pic cathodique disparaît totalement. Pour cette raison, le voltamogramme du couple Ag^+/Ag^{2+} a été étudié à 15 °C. Le potentiel de demi-vague obtenu est $E_{1/2} = 2.09$ V NHE, ce qui confirme son fort pouvoir oxydant.

La séparation entre les pics, $\Delta E_p = 70$ mV, montre que le système peut être qualifiée de réversible. Elle a d'autre part permis de dé-

terminer k^0 : $1 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ à 15°C . Les constantes de vitesse augmentant en principe avec la température, on peut prévoir que k^0 pour le couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$ à 85°C sera encore plus élevée; par conséquent elle est au moins 10 fois supérieure à la constante k^0 obtenue pour le couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$.

Ces résultats ont montré d'une part que Ag^{2+} est un oxydant suffisamment puissant pour oxyder Mn^{2+} , et d'autre part que la constante standard de vitesse électrochimique du couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$ est beaucoup plus élevée que celle du couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$. Pour qu'un effet catalytique sur l'oxydation de Mn^{2+} soit observé, il faut en plus que la réaction chimique entre Mn^{2+} et Ag^{2+} soit rapide. Ceci devrait être le cas puisqu'il s'agit d'une réaction rédox. Si la réaction chimique est lente, Ag^{2+} oxidera H_2O plus rapidement que Mn^{2+} , et l'effet observé ne sera plus catalytique, mais inhibiteur.

(d) Système de deux couples: $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ et $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$

Les voltamogrammes du couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ en présence de Ag^+ ont montré que le pic d'oxydation de Ag^+ était considérablement augmenté, par rapport aux valeurs de pic de diffusion. L'effet du potentiel d'inversion E_λ sur le courant de pic cathodique de Mn^{3+} , représenté sur les fig. 5.15, a prouvé l'existence de la réaction chimique entre Mn^{2+} et Ag^{2+} , puisque i_{pc} reste constant tant que le potentiel d'oxydation de Ag^+ n'est pas atteint, et augmente ensuite d'un facteur 2.5. La cinétique de cette réaction chimique peut être estimée par voltamétrie cyclique.

Estimation de la constante de vitesse chimique entre Mn^{2+} et Ag^{2+}

Il est possible de déterminer une constante de vitesse chimique k , du premier ordre, entre 2 réactants, si seul un des réactants, le catalyseur, est électrochimiquement actif. Le voltamogramme de la

fig. 5.9 a montré que Mn^{2+} s'oxyde également à l'électrode, ce qui explique que nous ne pouvons qu'estimer cette constante de vitesse et non pas donner une valeur précise. Le tableau 5.5 rassemble les différentes valeurs calculées pour k , à partir de différentes vitesses de balayage. i_{pc} représente la densité de courant pour l'oxydation du catalyseur Ag^+ obtenue en présence de Mn^{2+} , i_{pd} la densité de courant du pic de diffusion de Ag^+ , calculé à partir de l'équation de Randles-Sevcik (4.2.3), avec $D=0.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (obtenu à partir de la valeur de D dans KNO_3 [33], extrapolée aux conditions de l'expérience par la relation de Stokes-Einstein) i_{cat} la différence entre i_{pc} et i_{pd} , soit la densité de courant due à la catalyse.

v [$\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$]	i_{pc} [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]	i_{pd} [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]	i_{cat} [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]	i_{cat}/i_{pd}	k [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
20 ⁽¹⁾	18.9	0.33	18.6	56.4	1.7×10^4
200	49.2	1.04	48.2	46.4	6.9×10^4
500	61.5	1.63	59.9	36.8	1.1×10^5
1000	77.0	2.31	74.7	32.3	1.7×10^5

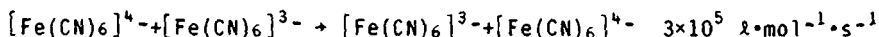
Tableau 5.5: valeurs de la constante chimique k entre Mn^{2+} et Ag^+ calculées à partir de voltamogrammes tracés à différentes vitesses de balayage. $MnSO_4$ $5 \times 10^{-2} \text{ M}$; Ag_2SO_4 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

⁽¹⁾ $MnSO_4$ $3 \times 10^{-2} \text{ M}$.

La valeur calculée pour k augmente avec la vitesse de balayage, ce qui, bien entendu, ne devrait pas être le cas. Ces différences doivent sans doute être attribuées au fait que Mn^{2+} n'est pas électrochimiquement inactif ou au fait que Ag^{2+} décompose H_2O .

Malgré ces incertitudes, nous voyons que la valeur de k à 85°C est de l'ordre de $10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est très rapide, mais non surprenant, puisqu'il s'agit d'une réaction rédox. Pour comparaison,

les constantes de vitesses à 85 °C pour les réactions suivantes sont [37]:



Le calcul de cette cinétique chimique permet de prévoir qu'elle ne sera pas limitante pour des conditions expérimentales habituelles. La fig. 5.18 confirme cette prévision: dans la région I, l'étape limitante est la diffusion, et dans la région III, le transfert de charge pour Ag^+ ou la réaction chimique.

Etape limitante de la cinétique électrochimique

A de faibles vitesses de balayage (fig. 5.18, région I), les fig. 5.16 et 5.17 ont montré que le courant de pic était indépendant de C_{Ag^+} , mais proportionnellement dépendant de $C_{\text{Mn}^{2+}}$. Cette situation est observée lorsque la cinétique de transfert de charge ou de la réaction chimique entre Mn^{2+} et Ag^{2+} est rapide par rapport à la diffusion de Mn^{2+} . L'étape limitante est donc le transfert de matière:

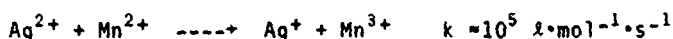
$$i_p(\text{Ag}^+) \propto [\text{Mn}^{2+}] \cdot v^{1/2}$$

Dans le cas où l'étape limitante est le transfert de charge ou la réaction chimique, la diffusion de Mn^{2+} est rapide par rapport à ces 2 étapes. Cette situation est observée à de très hautes vitesses de balayage, lorsque le pic d'oxydation de Ag^+ est indépendant de $v^{1/2}$ (fig. 5.18, région III).

La diffusion n'est plus la seule étape limitante à partir de $v=3 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, et n'est plus du tout limitante à partir de $v=70 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Le domaine de transition, représenté par la région II, apparaît à des vitesses de balayage très élevées. Ceci montre, de manière très qualitative, que la limitation par le transfert de charge ou par la réaction chimique n'apparaîtra qu'avec des agitations extrêmement grandes, sans doute inatteignables par des systèmes d'agitation mécaniques ordinaires.

(e) Conclusion

Ces différents résultats ont permis de prouver le mécanisme de catalyse supposé par les différents auteurs (§ 2.1):



Pour qu'un effet catalytique soit possible, il faut que la constante de vitesse standard électrochimique du catalyseur soit nettement plus grande que celle du porteur de charge, que son potentiel $E_{1/2}$ soit plus élevé, et enfin que la réaction chimique soit rapide, essentiellement dans le cas où le catalyseur oxydé peut décomposer le solvant. Pour que la catalyse soit observée, il faut que l'électrolyse ait lieu à un potentiel supérieur au potentiel d'oxydation du catalyseur, sans quoi le porteur de charge s'oxyde normalement à la surface du platine.

5.2 Pertes de courant

L'étude des pertes de courant a pour but de montrer l'influence de différents types de composés organiques sur l'oxydation d'une suspension de MnSO_4 en présence de Ag^+ comme catalyseur. Dans cette optique les électrolyses de Mn^{2+} ont été effectuées en présence de différentes substances organiques. Les résultats concernant l'acide benzoïque et acétique sont présentés en détails, et ceux obtenus avec les autres substances sont résumés brièvement par un tableau. L'oxydation purement chimique des différentes substances organiques dans une suspension de $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, puis les résultats d'une simulation de recyclage avec une suspension de MnSO_4 contenant $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ en faible concentration complètent cette étude.

Après l'interprétation des résultats mentionnés ci-dessus, une étude par voltamétrie cyclique du comportement de différents composés organiques, en absence, puis en présence de Mn^{2+} a été effectuée. L'interprétation des résultats de voltamétrie cyclique terminera ce chapitre de résultats.

5.2.1 Electrolyses préparatives en présence de substances organiques

Les expériences présentées sous 5.2.1 et 5.2.2 ont été réalisées avec l'appareillage décrit au § 4.1.

Les titrages de Mn^{3+} , décrits sous 4.1.2, ont permis de déterminer le rendement électrochimique d'oxydation du Mn^{2+} , donc la perte des charges oxydantes due à la présence de substances organiques. Toutes les électrolyses ont été effectuées à 85 °C dans 135 ml de H_2SO_4 88 % ou de suspensions de sulfate de Mn^{2+} dans H_2SO_4 88 %. Dans ce dernier cas, la suspension contient 6.0×10^{-3} M de Ag_2SO_4 comme catalyseur. Sauf indication contraire, le courant d'électrolyse est fixé à 1 A ($i=100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Ces conditions ne seront plus mentionnées dans le texte.

L'analyse des gaz, décrite sous 4.1.1, a permis d'analyser de manière qualitative et quantitative les produits gazeux résultant de la décomposition des produits organiques, ainsi que l'oxygène provenant de l'oxydation anodique de l'eau. Ces différentes analyses, complémentaires, ont conduit à l'établissement du bilan de charges.

(a) Oxydation électrochimique de MnSO_4 en présence d'acide benzoïque (AB)

Influence de la concentration d'acide benzoïque

Une série d'expériences a été effectuée avec différentes quantités d'acide benzoïque présent dans la suspension de MnSO_4 , dans le but de déterminer une relation entre les charges électriques perdues et la quantité de matière organique présente au début de l'électrolyse.

Les différentes courbes de formation du Mn^{3+} , reportant le rendement instantané en fonction du temps, sont présentées à la figure 5.19.a, courbes 2 à 5. La courbe 1 représente le rendement obtenu pour les mêmes conditions, sans matière organique.

Les rendements instantanés, obtenus à partir de titrages de Mn^{3+} , sont calculés de la manière suivante: les échantillons, prélevés à intervalles de temps Δt , sont titrés. La quantité de Mn^{3+} formée pendant Δt correspondant à un rendement moyen observé pendant cet intervalle de temps, le rendement ainsi calculé correspond à un temps $t + 1/2\Delta t$.

Sur la fig. 5.19.b sont reportées les valeurs des charges électriques perdues (ou charges d'induction Q_{ind}) pour les différentes concentrations d'acide benzoïque; elles ont été déterminées à partir des courbes de la fig. 5.19.a, en calculant le produit du courant total I par le temps t nécessaire pour atteindre $1/2 \eta_{\text{max}}$, les

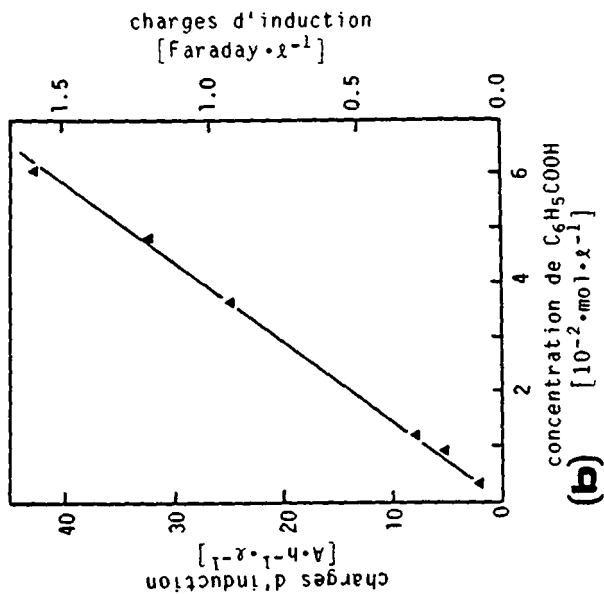
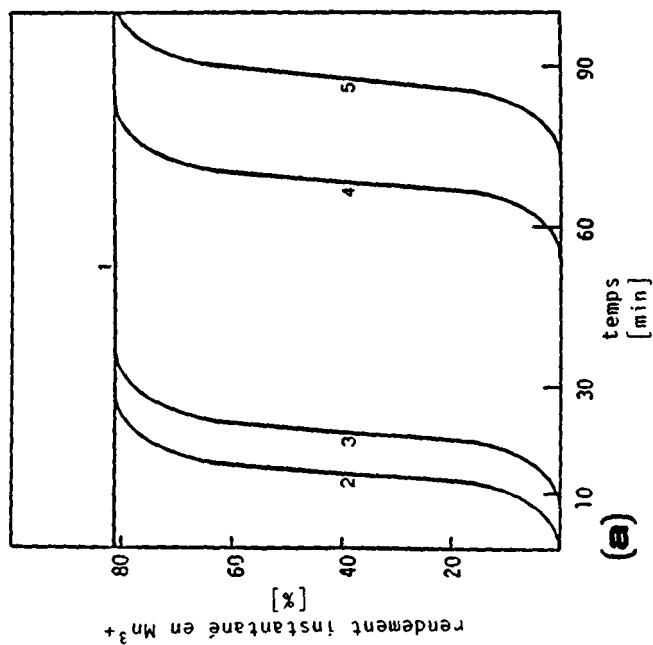
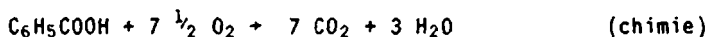


Figure 5.19: (a) variation des périodes d'induction pour différentes concentrations d'acide benzoïque: 0, 1.23, 1.64, 4.92 et 6.56×10^{-3} mol pour les courbes 1 à 5 respectivement, dans $V=135$ ml; $MnSO_4$ 6.6×10^{-1} mol $\cdot L^{-1}$; Ag_2SO_4 5×10^{-3} M; $I=3$ A; $i=300$ mA $\cdot cm^{-2}$; H_2SO_4 88 %; $T=85$ °C; (b) valeurs reportées de Q_{ind} en fonction de la concentration d'acide benzoïque.

courbes étant approximativement symétriques (fig. 4.2).

Cette méthode de calcul implique que les charges utilisées à la formation de l'oxygène pendant la décomposition de la substance organique sont également prises en considération.

La droite obtenue sur la fig. 5.19.b, dont la pente est égale à 25.6 Faraday·mol⁻¹, permet de déterminer la valeur de K_{ind}, soit Q_{ind}/Q_{comb}. La combustion complète de l'acide benzoïque, selon les équations ci-dessous, nécessite 30 F·mol⁻¹ :



La valeur calculée pour K_{ind} est:

$$K_{ind} = 25.6/30 = 0.85 \text{ à } 300 [\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}] \quad (5.2.1)$$

Influence de la densité de courant sur les charges d'induction

L'influence de la densité de courant sur les valeurs de K_{ind} pour des densités de courant variant entre 50 et 600 mA·cm⁻² est présentée à la figure 5.20.a. K_{ind} augmente avec la densité de courant. La fig. 5.20.b rapporte le produit des valeurs de K_{ind} par le rendement en Mn³⁺ obtenu pour la même densité de courant en absence de substance organique (fig. 5.2.a), K_{ind}·η. Cette courbe représente la fraction du courant total apparemment utilisée pour l'oxydation du seul produit organique en fonction de la densité de courant.

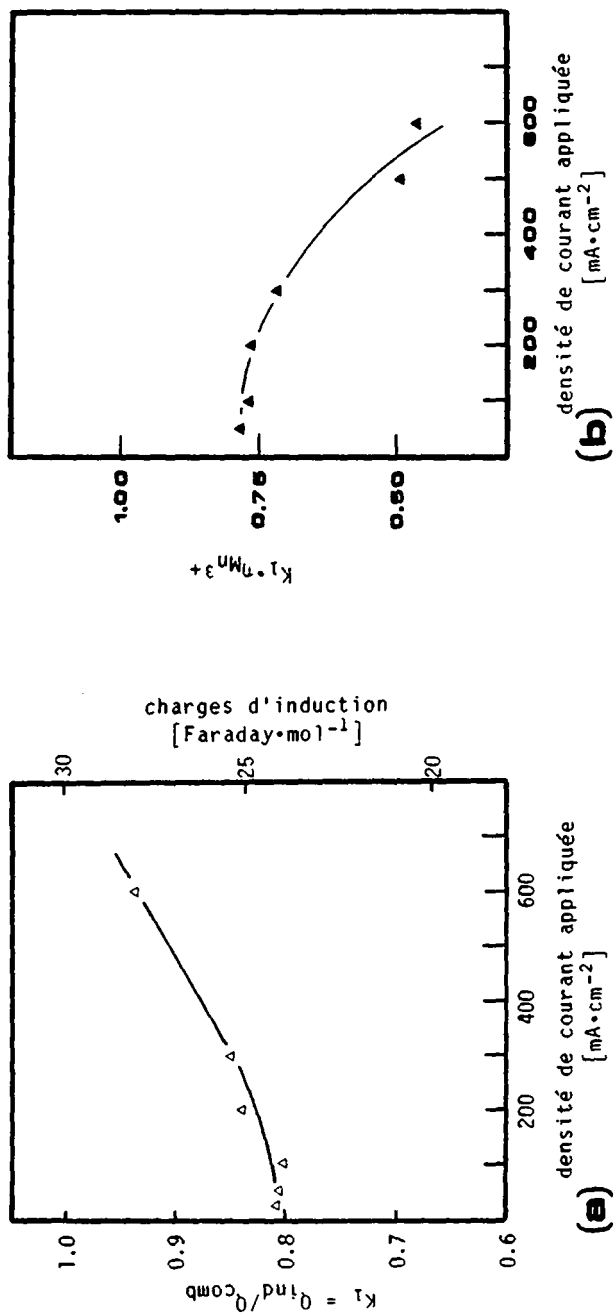


Figure 5.20: (a) influence de la densité de courant sur K_1 ; C_6H_5COOH 2.43×10^{-2} M; $MnSO_4$ 6.6×10^{-1} M; H_2SO_4 88 %; $T=85^\circ C$; (b) produit de K_1 par le rendement en Mn^{3+} obtenu pour la même densité de courant avec un électrolyte pur.

Analyse des gaz pendant l'électrolyse

La composition des gaz obtenus pendant l'oxydation électrochimique d'une suspension de MnSO_4 ($0.44 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) en présence d'acide benzoïque ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) est reportée sur la figure 5.21.a.

Pendant la première phase de l'électrolyse (région I) se dégage une quantité importante de CO_2 et de CO . Le taux de O_2 est légèrement inférieur à celui observé en absence de substances organiques, (fig. 5.21.b). Il croît ensuite faiblement jusqu'à un rendement d'environ 5 %, où il reste constant tant que la concentration de Mn^{2+} dissout est constante (région II), et augmente ensuite brutalement jusqu'à un rendement de 100 % (région III).

En rapportant les quantités molaires d'oxydes de carbone dégagés pendant la durée totale de l'électrolyse, à 1 mole d'acide benzoïque (AB), on obtient:

$$\Sigma \text{CO}_2: 5.46 \text{ mol/mol AB} \quad \Sigma \text{CO}: 1.19 \text{ mol/mol AB} \quad (5.2.2)$$

La somme des oxydes de carbone formés, 6.7 C/mol AB , correspond donc à plus de 95 % du carbone de l'acide benzoïque introduit dans la suspension de manganèse.

La valeur de K_{ind} , (cf § 4.1.4) calculée à partir de l'expérience de la fig. 5.21.a est:

$$K_{\text{ind}} = 91 \% \quad (5.2.3)$$

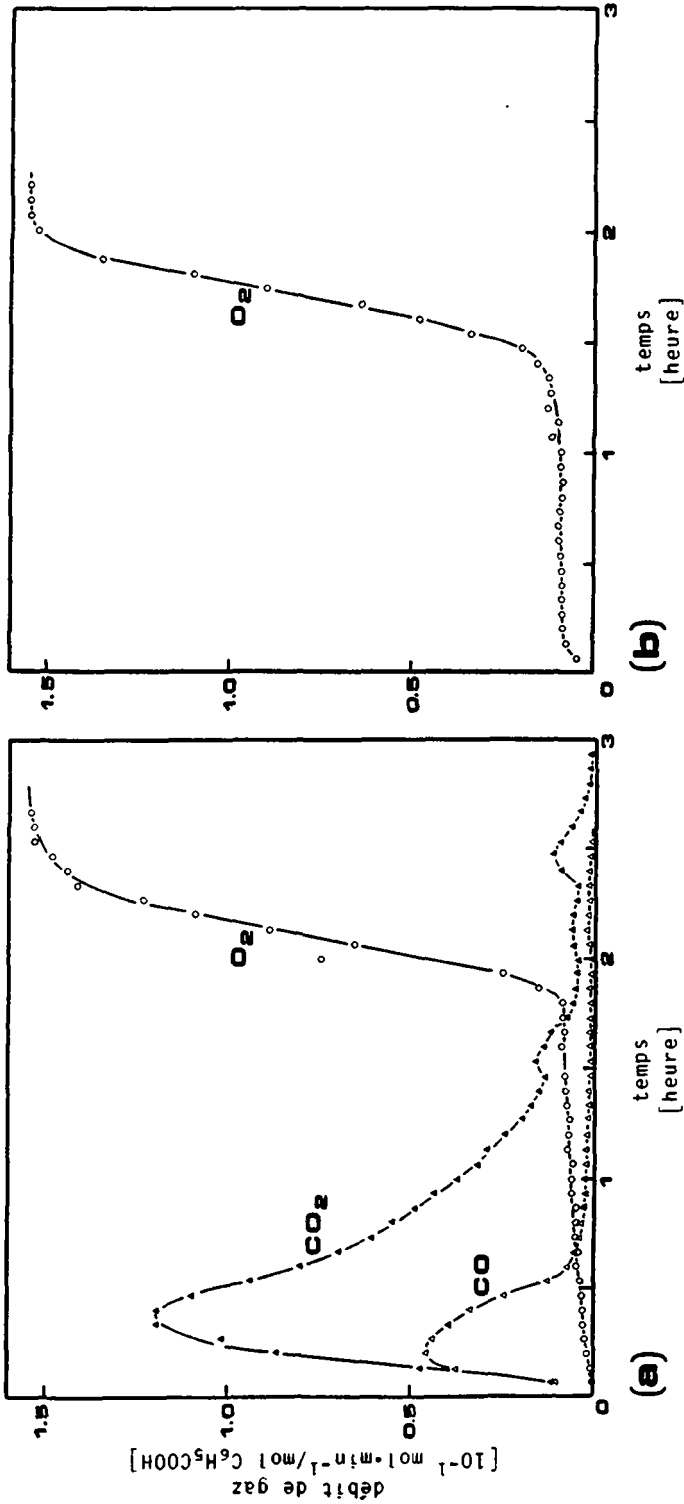


Figure 5.21: (a) représentation des gaz dégagés pendant l'électrolyse de Mn^{2+} en Mn^{3+} en présence d'acide benzoïque; C_6H_5COOH 0.65×10^{-3} mol dans $V=135$ ml; $MnSO_4$ $0.44 \text{ mol} \cdot l^{-1}$; Ag_2SO_4 6×10^{-3} M; $I=1$ A; $i=100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; $T=85$ °C; H_2SO_4 88 %; (b) oxygène dégagé pendant l'électrolyse de Mn^{2+} en Mn^{3+} sans matière organique, dans les mêmes conditions.

(b) Oxydation électrochimique de MnSO_4 en présence d'acide acétique (AA)

Influence de la concentration d'acide acétique

L'effet de l'acide acétique (1×10^{-2} M), sur l'oxydation de suspensions de MnSO_4 a d'abord été étudié par titrage de Mn^{3+} formé pendant l'électrolyse. Les rendements en Mn^{3+} ne semblent pas être influencés, à la précision des titrages près; ce résultat permet de supposer que K_{ind} a une valeur soit nulle, soit proche de zéro. L'analyse des gaz fournira une meilleure précision pour la détermination des pertes de courant.

Analyse des gaz pendant l'électrolyse

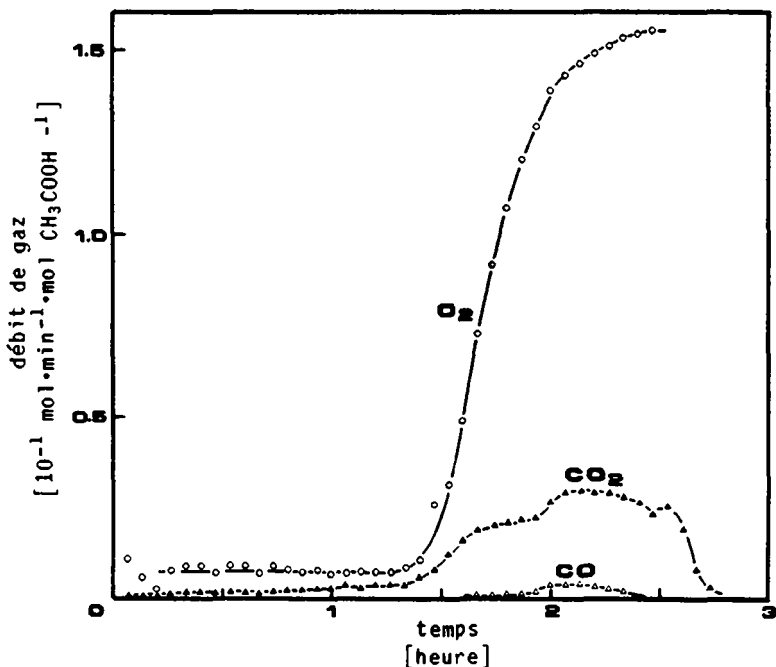
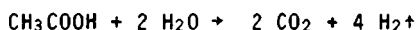


Figure 5.22: représentation des gaz dégagés pendant l'électrolyse de Mn^{2+} en Mn^{3+} en présence d'acide acétique; CH_3COOH 0.78×10^{-3} mol dans $V=135$ ml; MnSO_4 0.44 mol.l^{-1} ; Ag_2SO_4 6×10^{-3} M; $I=1$ A; $i=100 \text{ mA.cm}^{-2}$; H_2SO_4 88 %; $T=85^\circ\text{C}$.

Avec l'acide acétique, on n'observe pas de période d'inhibition au début de l'électrolyse (fig. 5.22), mais une très faible diminution du rendement durant toute la période d'oxydation de Mn^{2+} , pendant laquelle de petites quantités d'oxydes de carbone sont formées. Les charges perdues sont donc proportionnelles au temps d'électrolyse. Après 2 h, la quantité totale d'oxydes de carbone dégagés correspond à $0.11 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ d'acide acétique, soit $0.9 \text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$. La combustion complète de CH_3COOH nécessitant $8 \text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$:



$$K_{ind} = 0.9 / 8 = 0.11 \quad (=f(\text{temps d'électrolyse})) \quad (5.2.4)$$

Lorsque le dégagement de O_2 atteint un rendement supérieur à 20 %, le débit de CO_2 et de CO , jusque-là constant et très faible, augmente. Pendant ~1 heure, la totalité du CO_2 dégagé s'élève à ~1.85 mol/mol AA, et celle de CO à 0.12 mol/mol AA. A la fin de cette période, les dégagements de CO et de CO_2 deviennent nuls.

La fraction totale de carbone récupéré sous forme d'oxyde est donc supérieure à 95 % du carbone introduit, sous forme d'acide acétique.

(c) Comportement électrochimique de différentes substances organiques en absence et en présence de $MnSO_4$

Electrolyses d'acide benzoïque et acétique dans H_2SO_4 seul

La présence d'acide benzoïque en faible concentration ($1.1 \times 10^{-2} \text{ M}$) consomme une part du courant qui passe de 40 à pratiquement 0 % durant les 5 h 20' de l'électrolyse. Pendant cette période, il y a formation de 5.3 mol CO_2 et 0.9 mol CO par mol AB. Un léger dégagement de CO_2 était encore observé à la fin de l'électrolyse ($\sim 2 \times 10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$).

Lors de l'électrolyse d'une solution de AA (1.9×10^{-2} M) sous des conditions identiques à celles mentionnées ci-dessus, un dégagement de CO et de CO₂ se produit dès le début de l'électrolyse, consommant au maximum 10 % du courant. Les débits de CO₂ et de CO décroissent très lentement au cours du temps. Après 3 heures 10' d'électrolyse, la totalité du CO₂ dégagé s'élève à 0.75 mol et celle de CO à 0.12 mol par mol AA. A ce moment-là, le CO₂ continuait à se dégager, à raison d'environ 1.4×10^{-2} mmol·min⁻¹, le CO n'étant plus détecté.

Comportement de différentes substances organiques lors d'électrolyses en présence de MnSO₄

Les substances étudiées sont introduites en faible quantité (5×10^{-3} M) dans la suspension de MnSO₄ ($0.44 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Comme précédemment, la vitesse d'oxydation a été déterminée par la mesure des débits d'oxydes de carbone et par le titrage de Mn³⁺. Dans tous les cas, le débit d'oxygène enregistré n'était jamais supérieur à celui dégagé en absence de matière organique. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5.6.

Composés étudiés	Q_{comb} [F·mol ⁻¹]	CO+	CO ₂ +	$K_c \cdot 100$
Cyclohexane	36	0	0	0
Octane	50	0	0	0
Acide acétique	8	0-+	+	10± 5
Acétone	16	+	+	---
Acide oxalique	2	0	+++	100±20
Acide malonique	8	++	+++	110±10
Acide tartrique	10	++	+++	83±10
Cyclohexanone	32	++	+++	---
Benzaldéhyde	32	++	+++	90± 5
Acide benzoïque	30	++	+++	88± 5

Tableau 5.6: comportement de différentes substances organiques lors d'électrolyses en présence de MnSO₄; 0 aucun dégagement de gaz n'est observé; + dégagement de gaz faible et constant; ++ important dégagement de gaz sous forme de pic; +++ dégagement de gaz très abondant sous forme de pic; --- valeur non mesurée.

5.2.2 Oxydation chimique de substances organiques par $Mn_2(SO_4)_3$

Les essais des paragraphes (a) et (b) ont été réalisés à 85 °C avec 135 ml de suspension de $Mn_2(SO_4)_3$ obtenue par électrolyse de 1.1 mol·l⁻¹ de $MnSO_4$ dans H_2SO_4 88 %. Pour les essais du paragraphe (c) la suspension de départ ne contenait que 0.44 mol·l⁻¹ de $MnSO_4$. Le nombre d'équivalents oxydants consommés, Q_{cons} , a été déterminé par titrage du Mn^{3+} restant. Les gaz dégagés sont analysés par la même méthode que celle mise au point pour les électrolyses.

(a) Oxydation chimique d'acide benzoïque

Influence de la concentration

La disparition d'acide benzoïque a été mesurée pour différentes concentrations allant de 1.2×10^{-2} M à 6.1×10^{-2} M.

Le rapport $K_c = Q_{cons}/Q_{comb}$ permet, comme K_{ind} , de définir le taux d'oxydation obtenu. Dans aucun cas il n'y a eu dégagement d'oxygène.

Les différents résultats sont reportés dans le tableau 5.7; l'expérience n°5 est présentée à la figure 5.23.

n°	ac. benzoïque [g]	éq. Mn^{3+} réduit [$\times 10^2$]	temps [min]	K_C chimique [%]
1	0.40	7.00	60	0.71
2	0.20	3.57	60	0.73
3 ⁽¹⁾	0.40	7.90	60	0.80
4	0.20	4.05	70	0.82
5	0.40	7.10	80	0.72
6	0.20	4.00	120	0.81
7	0.60	12.60	120	0.85

Tableau 5.7: consommation d'oxydants chimiques (Mn^{3+}) pour différentes quantités d'acide benzoïque; $[H_2SO_4]=88\%$; $Mn_2(SO_4)_3$ 0.55 ou 0.33 ⁽¹⁾ $mol \cdot l^{-1}$; $T=85^\circ C$.

La valeur moyenne pour les 7 expériences est: $\bar{K}_C = 0.78$ (5.2.5)

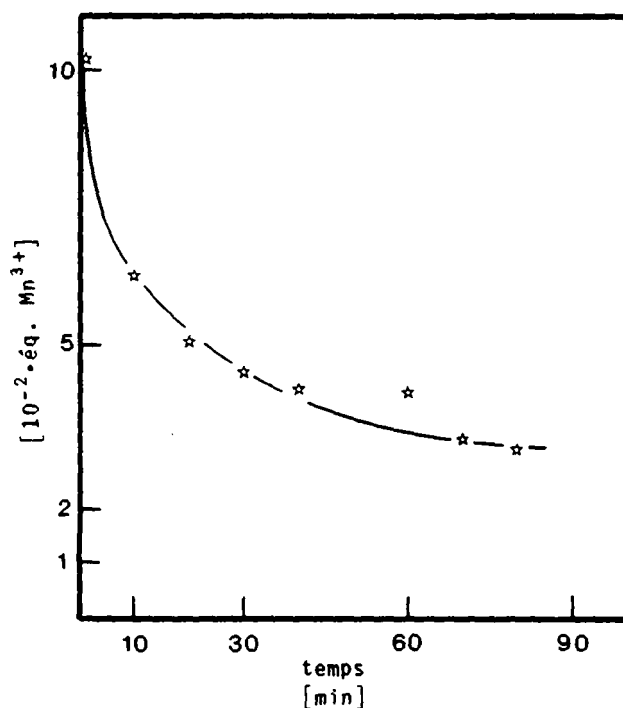


Figure 5.23: réduction de Mn^{3+} en présence d'acide benzoïque; C_6H_5COOH 3.3×10^{-3} mol dans $V=135$ ml; Mn^{2+}/Mn^{3+} 1.1 $éq \cdot l^{-1}$; H_2SO_4 88 %; $T=85^\circ C$.

Analyse des gaz dégagés lors de l'oxydation de l'acide benzoïque

La figure 5.24 montre les résultats de l'analyse des gaz dégagés après l'adjonction de 0.65 mmol d'acide benzoïque à la suspension de $Mn_2(SO_4)_3$ ($0.22 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$); les courbes de dégagement de gaz mesurées lors de l'électrolyse de Mn^{2+} en présence d'acide benzoïque (fig. 5.21.a) ont été obtenues avec une concentration en acide benzoïque identique.

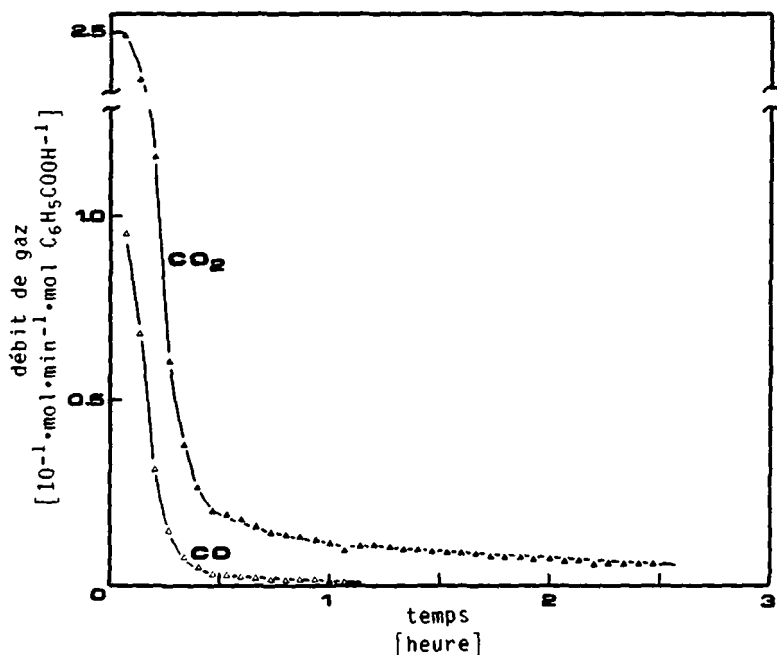


Figure 5.24: représentation des gaz dégagés après l'adjonction d'acide benzoïque à une suspension de $Mn_2(SO_4)_3$; C_6H_5COOH $0.65 \times 10^{-3} \text{ mol}$ dans $V=135 \text{ ml}$; $Mn_2(SO_4)_3$ $0.44 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; H_2SO_4 88 %; $T=85^\circ \text{C}$.

(b) Oxydation chimique d'acide acétique

Lors de l'adjonction de faibles quantités d'acide acétique ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$) à la suspension de $Mn_2(SO_4)_3$, il se produit un très faible dégagement de CO_2 ($< 5 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$), pendant environ 1 heure.

La réaction chimique de l'acide acétique avec Mn^{3+} est donc extrêmement lente, et l'acide acétique peut être considéré comme chimiquement stable dans ces conditions.

(c) Comportement chimique de différentes substances organiques dans H_2SO_4 , 88 % et dans une suspension de $Mn_2(SO_4)_3$.

Le comportement dans H_2SO_4 seul a été déterminé, pour les substances ci-dessous par préparation de solution à 5×10^{-3} M. Les gaz dégagés sont analysés pendant une durée d'environ 2 heures après le début de l'expérience.

Cyclohexane
Octane
Acétone
Acide acétique
Acide oxalique
Acide malonique
Acide tartrique
Cyclohexanone
Acide benzoïque

Toutes ces substances ne produisent aucun gaz, à l'exception de l'acide tartrique, pour lequel un dégagement très faible de CO et de CO_2 de l'ordre de $1 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ a été observé pendant plusieurs heures.

Le comportement des substances figurant dans le tab. 5.8 en présence de $Mn_2(SO_4)_3$ a été déterminé pour des concentrations allant de 0.5 à 1×10^{-2} M. Le taux d'oxydation atteint après 2 heures est indiqué par K_C , de même que l'importance des dégagements de CO et CO_2 , d'une façon qualitative seulement. Aucun dégagement de O_2 n'a été observé lors de ces essais.

Composés étudiés	Q_{comb} [F·mol ⁻¹]	CO†	CO ₂ †	$K_c \cdot 100$
Cyclohexane	36	0	0	0
Octane	50	0-+	0	0
Acide acétique	8	0	+	5± 3
Acétone	16	0	+	30±10
Acide formique	2	+++	+	---
Acide oxalique	2	0	+++	100±20
Acide malonique	8	++	+++	84±10
Acide tartrique	10	++	+++	87± 5
Cyclohexanone	32	++	+++	85±15
Benzaldéhyde	32	++	+++	85±10
Acide benzoïque	30	++	+++	78±10

Tableau 5.8: comportement chimique de différentes substances organiques dans une suspension de $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$; 0 aucun dégagement de gaz n'est observé; + dégagement de gaz faible et constant; ++ important dégagement de gaz sous forme de pic; +++ dégagement de gaz très abondant sous forme de pic; --- valeur non mesurée.

5.2.3 Simulation de recyclage d'une suspension de MnSO_4 contenant de l'acide benzoïque en faible quantité

Cette série d'expériences préparatives a permis de confirmer l'absence du phénomène d'empoisonnement d'électrode, ainsi que la disparition totale de l'acide benzoïque après l'électrolyse. Afin de ne pas modifier le volume de la suspension en procédant aux titrages chimiques, seule l'analyse des gaz a été effectuée.

270 ml de suspension de MnSO_4 ($0.44 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) dans H_2SO_4 88 %, contenant $1.1 \times 10^{-2} \text{ M}$ d'acide benzoïque sont électrolysés à 85°C , sous 2 A ($i = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Les gaz dégagés pendant l'électrolyse sont analysés selon la technique décrite précédemment.

A la fin de l'électrolyse, c'est-à-dire lorsque Mn^{2+} est entièrement converti en Mn^{3+} , et que le rendement en O_2 atteint 100 %, le courant est arrêté, et la portion d'acide benzoïque du cycle suivant est ajoutée. On laisse l'oxydation chimique se dérouler pendant 3-4 heures à 85°C pendant lesquelles les gaz sont également analysés.

Le courant est ensuite à nouveau enclenché pour oxyder le manganèse réduit par la réaction chimique, jusqu'à la conversion totale de Mn^{2+} en Mn^{3+} .

Ce cycle a été répété 6 fois, et les résultats des différentes analyses sont reportés dans le tableau 5.9. Les lettres C ou E indiquent s'il s'agit de l'analyse des gaz produits par la réaction chimique ou électrochimique, les colonnes CO_2 et CO, les quantités de CO_2 et CO dégagées pendant la réaction chimique ou électrochimique, rapportées à 1 mol d'acide benzoïque. Dans les colonnes suivantes, C indique la somme des carbones dégagés sous forme de gaz pour la

réaction considérée, et ΣC , la totalité des carbones dégagés (chimie + électrochimie). Le paramètre K_{ind} , tient compte de l'ensemble des charges utilisées pour les oxydations chimique et électrochimique de l'acide benzoïque. Il est calculé en déduisant du courant total le courant utilisé pour le dégagement de l'oxygène et, pour le 1^{er} cycle, le courant nécessaire à l'oxydation de Mn^{2+} . Ces charges perdues, Q_{ind} , sont rapportées à Q_{comb} calculé à partir de la quantité d'acide benzoïque introduit.

La dernière colonne, enfin, indique le rapport molaire CO_2/CO pour l'ensemble de la décomposition, chimique et électrochimique.

n°	C/E	CO ₂	CO	Σ C	Σ C+E	K _{ind'}	CO ₂ /CO
1	E	6.08	1.28	7.36		0.87	4.75
2	C	5.82	0.45	6.28			
3	E	1.39	0.21	1.60	7.88	0.89	10.92
4	C	5.18	0.97	6.15			
5	E	0.59	0.04	0.64	6.79	0.88	5.69
6	C	4.52	1.02	5.54			
(1)7	E	7.01	1.41	8.42	6.98	0.87	4.75
8	C	4.59	0.85	5.44			
9	E	1.26	0.15	1.41	6.85	0.88	5.85
10	C	4.10	0.82	4.92			
11	E	1.15	0.09	1.24	6.16	0.85	5.76
12	C	4.58	0.79	5.37			
13	E	0.65	0.05	0.70	6.07	0.84	6.19
14	C	5.03	1.01	6.04			
15	E	0.92	0.07	0.99	7.03	0.84	5.53

Tableau 5.9: résultats obtenus pour les bilans de gaz, pour les expériences de simulation de recyclage de Mn²⁺.

(1) 3 mmol d'acide benzoïque ont été rajoutées au début de l'électrolyse.

Les valeurs moyennes calculées à partir de ce tableau sont:

$$\bar{K} = 0.86 \quad (5.2.6)$$

$$\overline{CO_2/CO} = 5.5 \quad (5.2.7)$$

5.2.4 Interprétation des résultats d'électrolyses préparatives en présence de substances organiques

Les rendements électrochimiques pour l'oxydation de Mn^{2+} ainsi que la stabilité de Mn^{3+} sont deux critères importants pour le recyclage d'un porteur de charges. Les résultats obtenus ont montré que, pour les conditions choisies, les substances pouvaient être classées en deux catégories, selon qu'elles se laissent oxyder ou non par le porteur de charges:

- d'une part les produits comme l'acide benzoïque, inhibant apparemment l'oxydation de Mn^{2+} tant qu'ils sont présents en solution, en provoquant une période d'induction (période pendant laquelle la coloration de Mn^{3+} n'apparaît pas);
- d'autre part, les produits comme l'acide acétique ne provoquant soit aucun effet, soit une diminution constante de rendement, atteignant au maximum 2 % du rendement normal d'oxydation.

(a) Oxydation électrochimique de Mn^{2+} en présence d'acide benzoïque (AB)

Les résultats obtenus ont montré que le Mn^{3+} n'apparaît pas pendant un temps d'induction t_{ind} proportionnel à la concentration de AB; pendant ce temps il se produit un abondant dégagement de CO_2 et de CO.

Avant de pouvoir interpréter ce phénomène, il est nécessaire de discuter la décomposition chimique de AB par Mn^{3+} , ainsi que sa décomposition électrochimique dans H_2SO_4 seul.

Oxydation chimique de l'acide benzoïque par $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$

La présence de AB dans une suspension de $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ provoque une consommation rapide des charges oxydantes, proportionnelle à la quantité de AB présent. Les mesures de disparition de Mn^{3+} , dont les résultats figurent dans le tableau 5.7 ont permis l'établissement d'un paramètre d'oxydation chimique, K_c , exprimant le rapport des équivalents oxydants chimiques perdus sur les équivalents nécessaires à la combustion complète de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Les valeurs de K_c sont comprises entre 0.71 et 0.85, pour des durées d'oxydation comprises entre 60 et 120 minutes.

L'analyse des gaz dégagés durant l'oxydation a montré un débit important de CO_2 et de CO pendant environ 1/2 heure après l'introduction de l'acide benzoïque, suivi d'un faible dégagement de CO_2 seul, diminuant de façon régulière pour atteindre après 4-5 heures la limite de détection. La proportion relative de CO et CO_2 reste pratiquement constante pendant la phase importante du dégagement, soit 1 à 3. 5.6 des 7 atomes de carbone que compte l'acide benzoïque se retrouvent sous forme de 1.1 CO et 4.5 CO_2 au total.

Oxydation électrochimique de l'acide benzoïque dans H_2SO_4 seul

L'acide benzoïque s'oxyde directement à l'électrode, en quantité non négligeable, puisque le rendement en courant pour la décomposition de la matière organique atteint 40 % au début de l'électrolyse. Ce rendement diminue lentement au cours du temps, en fonction de la concentration de AB.

L'oxydation directe de l'acide benzoïque à l'électrode pourra, si le potentiel est assez élevé, avoir lieu comme réaction compétitive de l'oxydation de Mn^{2+} .

Oxydation électrochimique de Mn^{2+} en présence d'acide benzoïque

Au début de l'électrolyse d'une suspension de $MnSO_4$ contenant AB, l'apparition de la coloration violette de Mn^{3+} , immédiate pour une suspension pure, est fortement retardée. A haute densité de courant cependant ($i > 400 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), une légère coloration mauve se manifeste dès le début de l'électrolyse et reste constante malgré la présence d'acide benzoïque. En admettant, pour le début de l'électrolyse, une concentration faible et constante de Mn^{3+} , et connaissant la concentration initiale de C_6H_5COOH , $2.4 \times 10^{-2} \text{ M}$ (0.4 g), ainsi que la quantité de Mn^{3+} formée électrochimiquement, $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}$ pour 135 ml ($I=4 \text{ A}$; $\eta=70 \%$), correspondant, à l'état stationnaire, à la disparition de $5.2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ de AB (pour $n=24.5$), on peut calculer une constante de vitesse k' traduisant une cinétique de pseudo 1^{er} ordre selon:

$$-r_{AB} = k_1' \cdot C_{AB}$$

$$k_1' = 2.2 \times 10^{-2} [\text{min}^{-1}] \quad (5.2.8)$$

La cinétique peut également être estimée à partir de l'oxydation chimique de AB par Mn^{3+} (fig. 5.23), dont la pente de la droite $-\ln C_A/C_{A_0} = f(t)$ est:

$$k_2' = 3.1 \times 10^{-2} [\text{min}^{-1}] \quad (5.2.9)$$

Si, pour les deux cas chimique et électrochimique, la concentration de Mn^{3+} , stationnaire, est égale à la concentration de saturation, on peut prendre une valeur moyenne pour la cinétique d'oxydation de l'acide benzoïque:

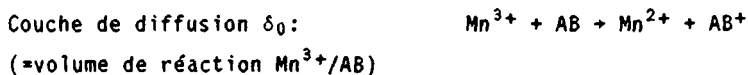
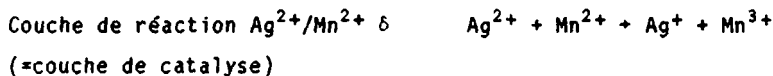
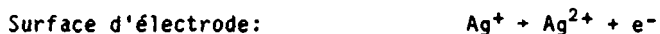
$$k' = 2.6 \times 10^{-2} \text{ [min}^{-1}\text{]} \quad (5.2.10)$$

$$\text{où } k' = k \cdot C_{Mn^{3+}}$$

Dans H_2SO_4 88 % à 85 °C, la concentration de saturation de Mn^{3+} déterminée expérimentalement, est $\sim 1.4 \times 10^{-2}$ M. La constante de vitesse prend la valeur suivante:

$$k \sim 1.9 \text{ [l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{]} = 3.1 \times 10^{-2} \text{ [l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]} \quad (5.2.11)$$

Cette vitesse de réaction, "lente" par rapport à la réaction ionique entre Ag^{2+} et Mn^{2+} , de l'ordre de $10^5 \text{ [l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$, permet de proposer le modèle suivant pour l'oxydation de AB par Mn^{3+} formé électrochimiquement en présence de Ag^+ comme catalyseur:



Le dégagement d'oxygène pendant la période d'induction est légèrement inférieur à celui mesuré en l'absence d'organique. Plusieurs raisons expliquent ce phénomène:

- l'oxydation chimique de l'organique est rapide. Elle a lieu dans la couche de diffusion et augmente de ce fait le flux de Mn^{2+} vers l'électrode.
- Le dégagement accru de gaz dans la couche de diffusion (dû à l'oxydation de l'organique) augmente l'agitation, donc favorise le transfert de Mn^{2+} vers l'électrode (diminution de δ_0).
- La présence d'une réaction électrochimique parallèle (l'oxydation directe de l'organique) provoque une diminution de la part de courant utilisée à l'oxydation de Mn^{2+} d'où une baisse du potentiel et de la quantité d'oxygène dégagé.

Modèles pour les oxydations chimique et électrochimique de l'acide benzoïque

Lors de ces oxydations, les quantités totales formées de CO et de CO₂, résumées dans le tableau 5.10, sont constantes:

	CO mol/mol AB	CO ₂ mol/mol AB	ΣC
CHIMIE	1.1	4.5	5.6
ELECTROCHIMIE	1.2	5.5	6.7

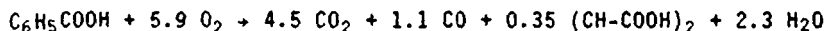
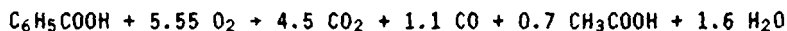
Tableau 5.10: bilan de matière pour les oxydes de carbone dégagés par oxydation chimique ou électrochimique de l'acide benzoïque.

La totalité des atomes de carbone de l'acide n'apparaît pas sous forme d'oxyde; une partie reste combinée sous forme d'acide acétique ou maléïque.

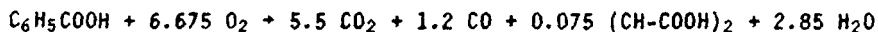
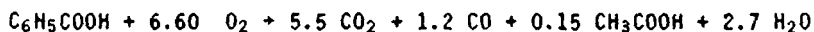
Partant des valeurs mesurées des productions de CO et CO₂, on a cherché à établir des équations formelles de combustion de l'acide

benzoïque conduisant à la formation, outre des oxydes de carbone et de l'eau, des acides acétique et maléïque.

Oxydation chimique



Oxydation électrochimique



En comparant les équivalents d'oxydants consommés par chacune des équations ci-dessus, avec les équivalents effectivement consommés lors des oxydations chimique et électrochimique, on s'aperçoit que la concordance est meilleure pour la formation de l'acide maléïque (AM) que pour l'acide acétique (AA).

	K exp [%]	K théorique	
		AA [%]	AM [%]
ELECTROCHIMIE	91	88	89
CHIMIE	78 ⁽¹⁾	74	79

Tableau 5.11: comparaison des équivalents d'oxydants effectivement consommés ou calculés selon les équations formelles pour l'oxydation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

⁽¹⁾ Cette valeur est la moyenne des résultats obtenus dans le tableau 5.7.

La formation d'acide maléique, comme produit intermédiaire de l'oxydation de l'acide benzoïque est proposée, pour les conditions dans lesquelles l'oxydation a été réalisée.

Influence de la densité de courant sur la période d'induction

Les charges oxydantes consommées pendant la période d'induction peuvent être représentées par le paramètre K_{ind} . Elles augmentent avec la densité de courant du fait de la formation accrue d'oxygène comme réaction parasite (fig. 5.2.a). Pour caractériser les charges uniquement utilisées à l'oxydation de la substance organique, on pourrait multiplier K_{ind} par le rendement en courant de l'oxydation de Mn^{2+} en l'absence d'organique, $\eta_{Mn^{3+}}$. On constate alors que $K_{ind} \cdot \eta_{Mn^{3+}}$ diminue avec la densité de courant (fig. 5.20.b). Ceci ne correspond pas à la réalité du phénomène, mais traduit le fait que la quantité d'oxygène produite est plus faible en présence qu'en l'absence d'organique (voir paragraphe précédent).

Simulation de recyclage

La simulation de la régénération d'une suspension de $MnSO_4$ contaminée par de petites quantités d'acide benzoïque a permis de confirmer les résultats présentés jusqu'ici:

- aucun empoisonnement de l'électrode, qui aurait été visible par une augmentation du débit de O_2 au cours de l'électrolyse, n'a eu lieu;
- la totalité de la matière organique introduite dans une suspension est éliminée dans la première phase de l'électrolyse. Il n'y a en effet pas d'accumulation, les valeurs de K_{ind} étant pratiquement constantes.

Conclusions

Les différents points étudiés dans la partie (a) (oxydation électrochimique de Mn^{2+} en présence d'acide benzoïque) ont permis de mieux comprendre les mécanismes de pertes de courant observées. Dans une première étape, 2 réactions ont lieu à l'électrode: l'oxydation de Mn^{2+} et l'oxydation de C_6H_5COOH ou de ses sous-produits, ces dernières contribuant à diminuer le débit d'oxygène formé à l'anode. Pendant cette même étape, Mn^{3+} réagit chimiquement avec le composé organique, avec une vitesse telle que la réaction a lieu dans la couche de diffusion pour autant que $i < 400 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Dans un deuxième temps, lorsque $\sim 6 \text{ C/mol } C_6H_5COOH$ ont été éliminés de la solution sous forme de CO et CO_2 , la formation de Mn^{3+} apparaît, avec un rendement presque identique à celui mesuré dans un électrolyte pur, la petite différence étant due à l'oxydation lente des résidus organiques restants. Cette oxydation qui se poursuit pendant toute la durée de l'électrolyse de Mn^{2+} , est en général complète au moment où, le Mn^{2+} ayant pratiquement disparu, le débit de O_2 augmente rapidement. Cette légère diminution de rendement explique par ailleurs les petites différences observées entre K_{ind} et K'_{ind} ; K'_{ind} , correspondant à la mesure des charges perdues pendant la totalité de l'expérience, est en effet systématiquement plus élevé ($\sim 5 \%$) que K_{ind} , correspondant aux charges perdues pendant la seule période d'induction, alors que ce dernier devrait être quelque peu supérieur, puisqu'il prend en compte l'oxygène dégagé pendant la phase d'induction.

En conclusion, l'inhibition de l'oxydation de Mn^{2+} , proportionnelle à la concentration d'acide benzoïque, est entièrement provoquée par la combustion de la matière organique, en CO_2 , CO et H_2O , et aucun empoisonnement d'électrode n'a lieu, même après plusieurs cycles.

(b) Oxydation électrochimique de Mn^{2+} en présence d'acide acétique

Les résultats des électrolyses effectuées en présence d'acide acétique ont montré que la formation de Mn^{3+} apparaît dès le début du passage du courant, avec un rendement approximativement identique à celui mesuré en l'absence de matière organique. On observe un très léger débit de CO_2 tout au long de l'oxydation de Mn^{2+} . Ce débit augmente ensuite et cesse au moment où l'acide acétique introduit a été complètement transformé en CO_2 . Les expériences de décomposition chimique de CH_3COOH par Mn^{3+} et d'oxydation électrochimique de CH_3COOH seul ont toutes deux révélé une légère instabilité du produit organique, visible par un faible dégagement de CO et de CO_2 . La décomposition observée lors de l'oxydation de Mn^{2+} peut donc résulter des deux phénomènes, comme c'est le cas pour l'acide benzoïque. Elle correspond, dans les conditions de l'expérience, à environ 15 % de l'acide présent. En fin d'électrolyse où le CO_2 se dégage plus abondamment, l'oxydation de l'acide acétique est avant tout électrochimique, due à l'augmentation du potentiel d'électrode, alors plus élevé que celui du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} . Dans cette phase finale, le rendement en oxygène est légèrement inférieur à ce qu'il serait en absence de CH_3COOH , ce qui est nettement visible par superposition des 2 courbes, avec et sans CH_3COOH , des fig.5.21.b et 5.22.

En conclusion les faibles pertes de courant provoquées par la présence d'acide acétique dans la suspension de $MnSO_4$ résultent d'une décomposition partielle du composé organique en CO_2 , principalement par oxydation indirecte; le débit d'oxygène dégagé pendant l'oxydation de Mn^{2+} est pratiquement identique à celui observé sans produit organique. Ceci confirme l'absence d'empoisonnement de l'électrode. A la fin de l'électrolyse, lorsque le potentiel d'anode augmente, l'acide acétique s'oxyde totalement à l'électrode avec formation de CO_2 .

**(c) Classification des différentes substances organiques étudiées
selon leur influence sur l'oxydation électrochimique de Mn^{2+}**

Le comportement des substances organiques pendant l'oxydation électrochimique de Mn^{2+} a permis de classer ces composés en 2 groupes:

- Un groupe A, dont les substances n'influencent pas ou peu le rendement d'oxydation de Mn^{2+}
- Un groupe B, dont les produits s'oxydent au début de l'électrolyse à plus de 80 %, et totalement dans la plupart des cas.

Composés étudiés	Groupe
Cyclohexane	A
Octane	A
Acide acétique	A
Acétone	A-B
Acide oxalique	B
Acide malonique	B
Acide tartrique	B
Cyclohexanone	B
Benzaldéhyde	B
Acide benzoïque	B

Tableau 5.12: classification des différents composés organiques étudiés en fonction de leur influence sur l'oxydation électrochimique de Mn^{2+} .

L'oxydation des substances du groupe B se fait d'une manière directe à l'électrode, (oxydation directe de l'acide benzoïque en voltamétrie cyclique), et indirecte au moyen du Mn^{3+} formé. La réaction chimique avec le Mn^{3+} est suffisamment rapide pour qu'elle ait lieu dans la couche de diffusion de l'électrode, du moins pour des densités de courant inférieures à $400 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

5.2.5 Etude par voltamétrie cyclique de différentes substances organiques en solution dans H₂SO₄

Pour compléter les résultats obtenus par les électrolyses préparatives, le comportement de différentes substances organiques a été étudié par voltamétrie cyclique en l'absence (§ 5.2.5) et en présence (§ 5.2.6) de MnSO₄, dans une gamme de potentiel correspondant à celle des expériences préparatives. Comme précédemment, deux produits de comportement très différent sont présentés en détails, les résultats concernant les autres substances testées étant résumés dans les tableaux 5.13 et 5.14, point c.

La technique et l'appareillage utilisés pour ces expériences sont décrits au § 4.2. Tous les essais sont effectués à 85 °C dans H₂SO₄ 88 % comme solvant.

(a) Comportement de l'acide benzoïque

L'acide benzoïque s'oxyde à la surface du platine, à un potentiel $E_{pa} = 1.30$ V, comme le montrent les voltamogrammes de la figure 5.25, obtenus à différentes concentrations.

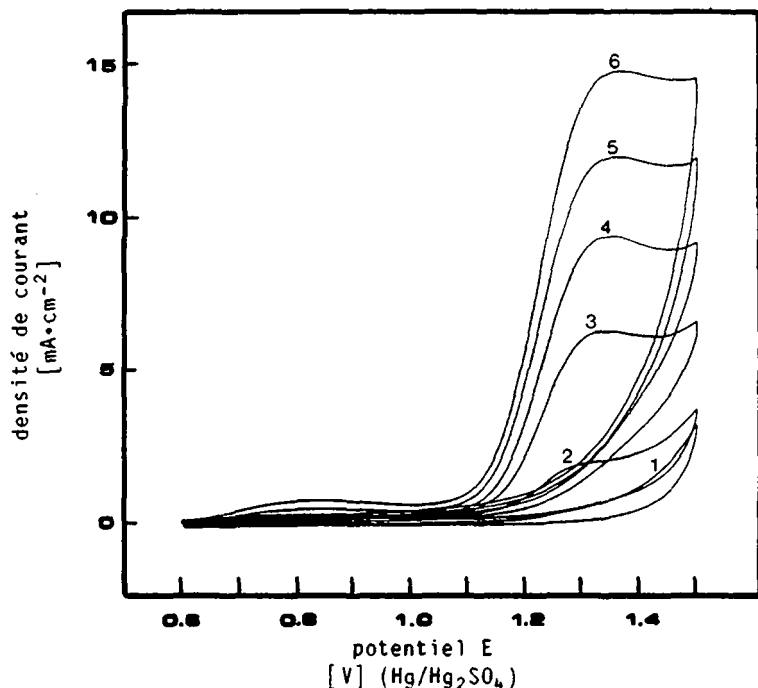


Figure 5.25: voltamogrammes de C_6H_5COOH dans H_2SO_4 88 %, à différentes concentrations: 0, 1, 5, 10, 20 et 30×10^{-3} M pour les courbes 1 à 6 respectivement; $v=100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $T=85^\circ \text{C}$.

Le potentiel de demi-vague calculé selon l'équation applicable à un système réversible (4.2.4), est:

$$E_{1/2} = 1.26 \text{ V} \approx 1.86 \text{ V NHE} \quad (5.2.13)$$

Le report des densités de courant de pic i_{pa} en fonction de la concentration de C_6H_5COOH donne une fonction logarithmique.

(b) Comportement de l'acide acétique

Le balayage anodique, entre 5 et $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, effectué dans des solutions contenant jusqu'à 4.3×10^{-2} M de CH_3COOH , n'a révélé aucun cou-

rant d'oxydation avant le dégagement de l'oxygène; la courbe enregistrée est identique à celle présentée par le solvant seul; l'acide acétique ne s'oxyde pas à l'électrode dans le domaine de potentiel balayé, entre 0.4 et 1.9 V.

(c) Comportement de diverses substances organiques seules

Pour tous les voltamogrammes enregistrés, le balayage du potentiel est compris entre 0.4 V et 2 V, où un abondant dégagement de O_2 a lieu. La concentration en organique varie de $\sim 5 \times 10^{-3}$ M jusqu'à 5×10^{-2} M, et jusqu'à 1×10^{-1} M lorsqu'aucun effet n'était observé. Pour toutes les substances étudiées, aucun pic de réduction n'a été observé lors du balayage retour. Les résultats de ces expériences figurent dans le tableau 5.13.

Composés étudiés	E_{pa} [V]	Remarques
Cyclohexane	---	à ~ 1.15 V: épaulement épaulement très marqué pics très arrondis pics très arrondis
Octane	---	
Acide acétique	---	
Acétone	---	
Acide oxalique	0.88/ ~ 1.15	
Acide malonique	---	
Acide tartrique	0.9-1.4	
Cyclohexanone	~ 1.40	
Benzaldéhyde	1.30	
Acide benzoïque	1.30	

Tableau 5.13: comportement de diverses substances organiques seules dans H_2SO_4 88 %, en voltamétrie cyclique.

5.2.6 Etude par voltamétrie cyclique de l'influence de différentes substances organiques sur l'oxydation de Mn^{2+}

(a) Etude du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} en présence d'acide benzoïque

Les voltamogrammes du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} présentés sur la figure 5.26 ont été enregistrés en absence (courbe 1) et en présence (courbe 2) d'acide benzoïque, pour une solution 2×10^{-2} M en Mn^{3+} et 1×10^{-3} M en C_6H_5COOH .

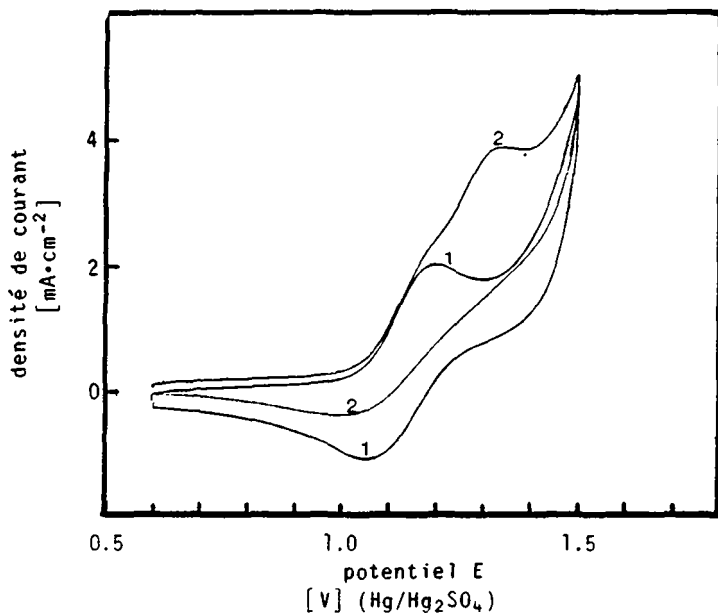


Figure 5.26: voltamogrammes du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} dans H_2SO_4 88 %, en absence (1) et en présence (2) d'acide benzoïque 1×10^{-3} M; $MnSO_4$ 2×10^{-2} M; $T=85$ °C.

La courbe 2 présente lors du balayage aller un épaulement suivant le pic anodique de Mn^{2+} , puis un pic, à $E_{pa}=1.30$ V. Lors du balayage retour, on n'observe qu'un seul pic, moins net et moins intense que le pic de réduction de Mn^{3+} sur la courbe 1.

Influence de la vitesse de balayage

La figure 5.27.a montre les voltamogrammes obtenus avec une solution 2×10^{-2} M en Mn^{2+} et 1×10^{-2} M en C_6H_5COOH , à différentes vitesses de balayage.

Le pic anodique pour l'oxydation de Mn^{2+} est complètement masqué par celui de l'acide benzoïque, et le pic de réduction de Mn^{3+} a totalement disparu, pour les vitesses de balayage considérées.

Sur la fig. 5.27.b sont reportées les valeurs de $i_{pa} = f(v^{1/2})$ pour l'oxydation de Mn^{2+} en présence de C_6H_5COOH (courbe 1). Les valeurs de $i_{pa} = f(v^{1/2})$ obtenues pour l'oxydation de Mn^{2+} seul sont reportées pour comparaison (courbe 2).

Influence de la concentration de Mn^{2+}

Pour une solution 1×10^{-2} M en acide benzoïque, une augmentation de la concentration de Mn^{2+} entre 2×10^{-2} M et 5×10^{-2} M provoque une augmentation proportionnelle du courant de pic. La pente de la droite calculée a permis la détermination du coefficient de diffusion de Mn^{2+} :

$$D_{Mn} = 1.31 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \quad (5.2.14)$$

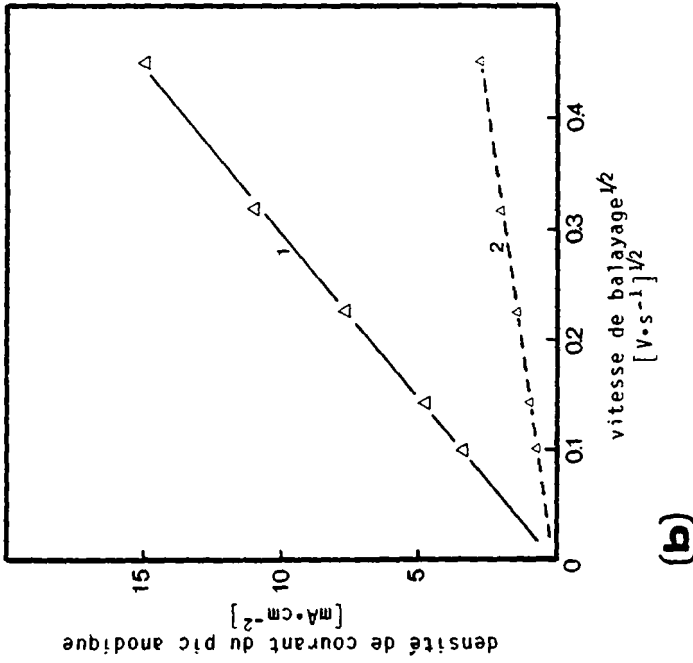
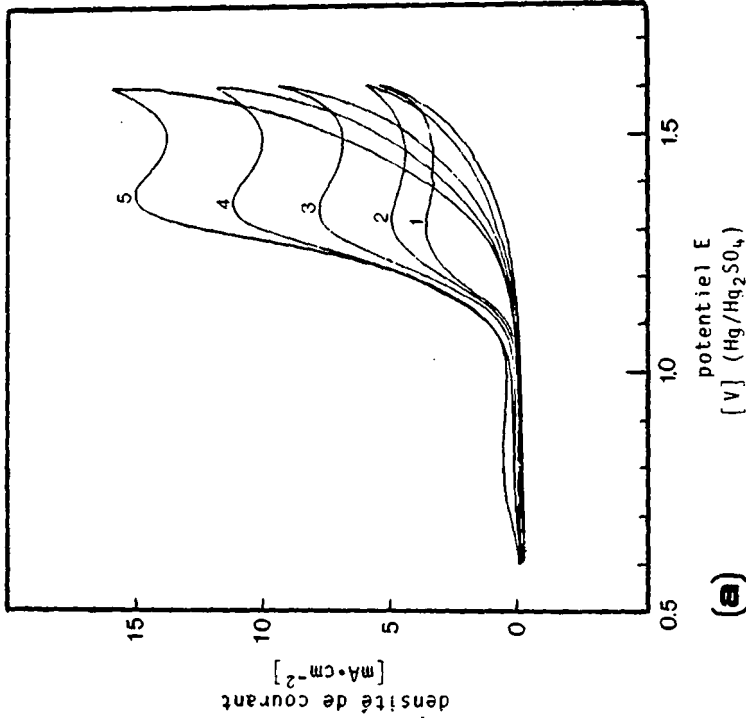


Figure 5.27: voltammogrammes du couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ en présence d'acide benzoïque à différentes vitesses de balayage: 10, 20, 50, 100 et $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les courbes 1 à 5 respectivement; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH } 1 \times 10^{-2} \text{ M}$; $\text{MnSO}_4, 2 \times 10^{-2} \text{ M}$; $\text{H}_2\text{SO}_4, 88 \%$; $T=85^\circ\text{C}$; (b) valeurs reportées des courants de pics anodiques en fonction de $v^{1/2}$; (1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH } 1 \times 10^{-2} \text{ M}$; $\text{MnSO}_4, 2 \times 10^{-2} \text{ M}$; (2) $\text{MnSO}_4, 2 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Influence du temps d'électrolyse sur le pic total

Les voltamogrammes de la figure 5.28.a ont été obtenus avec une solution contenant 2×10^{-2} M de Mn^{2+} et 1×10^{-2} M de C_6H_5COOH , après différents temps d'électrolyse, à 1 A, pour $i = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Le pic anodique diminue avec le temps d'oxydation, jusqu'à laisser apparaître un deuxième pic, celui de Mn^{2+} , à partir de $t = 80$ minutes. Le pic anodique de C_6H_5COOH continue de diminuer, jusqu'à s'annuler totalement, et le spectre enregistré, à partir de $t = 120'$ est identique à celui observé lorsque seul Mn^{2+} est présent en solution.

Le report de i_{tot} en fonction du temps, représenté sur la fig. 5.28.b, montre que la disparition de C_6H_5COOH est proportionnelle au courant appliqué.

(b) Etude du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} en présence d'acide acétique

Les voltamogrammes de l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} , en présence d'acide acétique, à différentes vitesses de balayage, sont présentés à la figure 5.29.a, et les valeurs de i_{pa} en fonction de $v^{1/2}$ sont reportées sur la figure 5.29.b.

Le coefficient de diffusion de Mn^{2+} peut être calculé à partir de la figure 5.29.b et de la relation de Randles-Sevcik (4.2.3):

$$D_{Mn} = 1.4 \pm 0.3 \times 10^{-6} [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (5.2.15)$$

Le calcul de k^0 pour le couple Mn^{2+}/Mn^{3+} effectué à partir de ΔE_p et de la relation de Nicholson (4.2.6) donne la valeur:

$$k^0 = 1.0 \pm 0.3 \times 10^{-3} [\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (5.2.16)$$

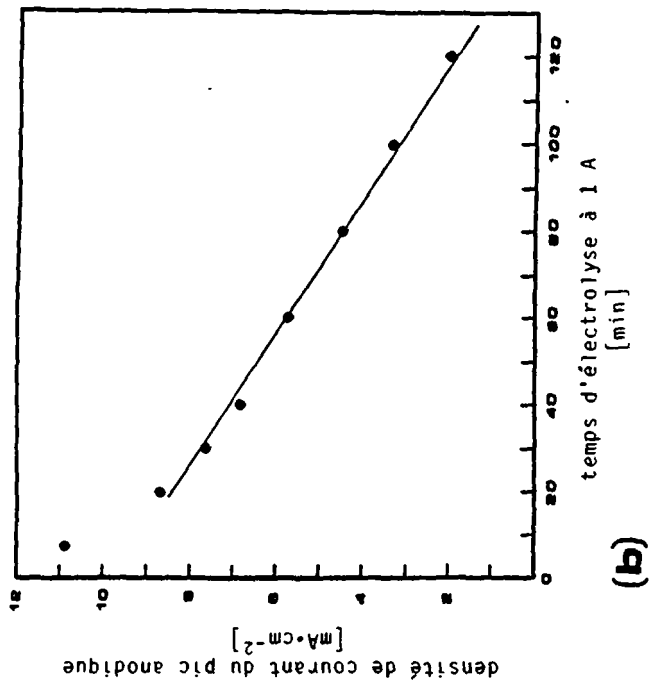
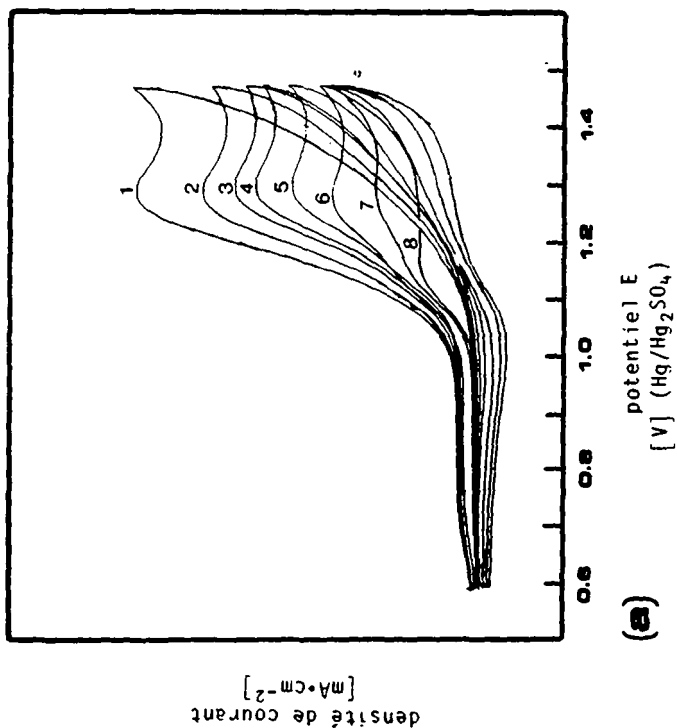


Figure 5.28: (a) voltammogrammes du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} en présence d'acide benzoïque après différents temps d'électrolyse à 1 A: 7.5, 20, 30, 40, 60, 80, 100, et 120 minutes pour les courbes 1 à 8 respectivement; C_6H_5COOH 1×10^{-2} M; $MnSO_4$ 2×10^{-2} M; $V=70$ ml; H_2SO_4 88 %; $T=85$ °C; (b) valeurs reportées des courants de pics anodiques en fonction de t

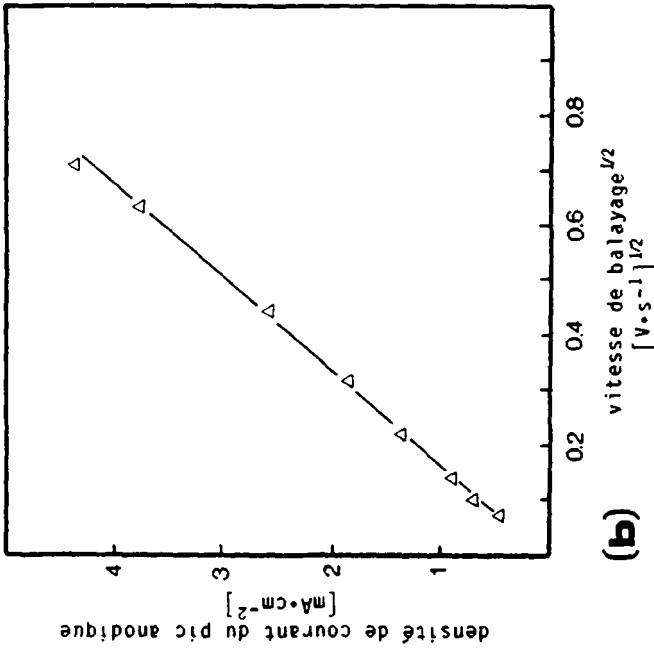
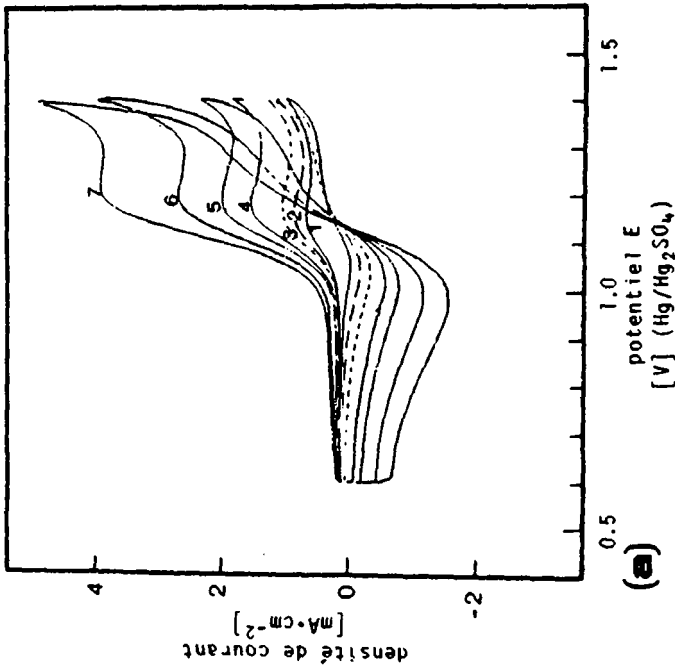


Figure 5.29: (a) voltammogrammes du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} en présence d'acide acétique à différentes vitesses de balayage: 5, 10, 20, 50, 100, 200 et $400 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les courbes 1 à 7 respectivement; $CH_3COOH \ 1 \times 10^{-2} \text{ M}$; $MnSO_4 \ 2 \times 10^{-2} \text{ M}$; $H_2SO_4 \ 88 \%$; $T=85^\circ\text{C}$; (b) valeurs reportées des courants de pics anodiques en fonction de $v^{1/2}$.

Ce dernier calcul est possible puisque le pic de réduction de Mn^{3+} est bien marqué, l'acide acétique étant pratiquement stable dans ces conditions.

(c) Influence de diverses substances organiques sur le couple Mn^{2+}/Mn^{3+}

Toutes les expériences effectuées pour l'établissement des valeurs contenues dans le tableau 5.14 ont été réalisées avec une concentration en Mn^{2+} de 3 ou 4×10^{-2} M, une concentration en organique variant entre $\sim 5 \times 10^{-3}$ M et $\sim 5 \times 10^{-2}$ M, et avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. La gamme de potentiel balayé s'étendait généralement entre 0.5 et 1.6 V.

Composés étudiés	$E_{pa}^{(1)}$ [V]	Effet sur le pic de réduction Mn^{3+}/Mn^{2+} - Remarques
Cyclohexane	---	Pas d'effet sur le pic cathodique.
Octane	---	
Acide acétique	---	Très légère diminution de i_{pc}
Acétone	---	
Acide oxalique	0.88/~1.17	Augmentation du pic anodique proportionnelle à C_{Org} ; Diminution très nette du pic cathodique; pics anodiques très nets.
Acide malonique	1.17	
Acide tartrique	1.17	
Cyclohexanone	~1.40	Diminution, puis disparition du pic cathodique; pics anodiques plus nets qu'en absence de Mn^{2+} .
Benzaldéhyde	1.30	
Acide benzoïque	1.30	

Tableau 5.14: influence de diverses substances organiques sur le couple Mn^{2+}/Mn^{3+} , observée par voltamétrie cyclique; ⁽¹⁾ à l'exception du pic d'oxydation de Mn^{2+} , s'il est parfaitement identique à celui obtenu en absence de substance organique (même potentiel, même densité de courant).

5.2.7 Interprétation des résultats de voltamétrie cyclique en présence de substances organiques

(a) Etude du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} en présence d'acide benzoïque

Le voltamogramme du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} en présence d'une très faible quantité d'acide benzoïque (fig. 5.26) a montré que Mn^{2+} s'oxydait à l'électrode, aux mêmes potentiel et densité de courant qu'en absence de AB, et que le balayage aller affichait un deuxième pic, identique à celui de l'acide benzoïque obtenu en absence de Mn^{2+} (fig. 5.25). Le balayage retour ne présente pas de pic de réduction de l'acide benzoïque, et le pic de réduction de Mn^{3+}/Mn^{2+} est nettement moins marqué. L'existence des 2 pics anodiques conformes aux 2 pics obtenus isolément indique que les deux espèces, minérale et organique, s'oxydent à l'électrode sans interaction. Par contre, la réduction du pic Mn^{3+}/Mn^{2+} révèle l'existence d'une réaction chimique rapide entre Mn^{3+} et C_6H_5COOH . La diminution du pic est d'autant plus importante que la concentration d'acide benzoïque est élevée; le pic disparaît totalement à partir de $C_6H_5COOH = 2 \times 10^{-3}$ M, et les courbes obtenues sont celles représentées à la fig 5.26. Sur ces courbes n'apparaît plus qu'un seul pic, le pic d'oxydation de Mn^{2+} étant masqué par celui de C_6H_5COOH . L'activité de Mn^{2+} a en effet été prouvée en étudiant l'influence de la concentration de Mn^{2+} en présence de C_6H_5COOH . La pente de $i_{pa} = f(C_{Mn^{2+}})$ a fourni la valeur de $D_{Mn} = 1.31 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, soit très proche des valeurs obtenues aux relations 5.1.10 et 5.1.11, dans la partie catalyse.

Les coefficients de diffusion de Mn^{2+} et de C_6H_5COOH étant comparables, le rapport des pentes des droites $i_{pa} = f(v^{1/2})$ (obtenues avec une concentration identique) pour l'acide benzoïque (fig. 5.27.b, courbe 1-courbe 2) et pour Mn^{2+} seul (1/2-courbe 2) permet de calculer le nombre d'électrons, n , échangés par l'acide benzoïque, par la relation $n^{3/2} = 9.2$.

L'acide benzoïque présent en solution devrait être oxydé directement à l'électrode avec un échange probable de 4 électrons.

Le report de i_{pa} en fonction du temps pendant lequel la solution a été électrolysée à 1 A, représenté à la figure 5.28.b, montre que lorsque l'acide benzoïque a disparu de la solution, le voltamogramme obtenu est comparable à celui de Mn^{2+}/Mn^{3+} en absence de composé organique. La totalité de la matière organique a donc été oxydée.

(b) Etude du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} en présence d'acide acétique (AA)

Les voltamogrammes du couple Mn^{2+}/Mn^{3+} en présence de AA ont une allure similaire aux voltamogrammes enregistrés en absence de composés organiques, ce qui n'est pas surprenant, puisque l'acide acétique seul ne présente aucun pic d'oxydation. Le coefficient de diffusion de Mn^{2+} calculé, $D=1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, est en bonne concordance avec la valeur obtenue en (5.1.10 et 5.1.11), pour le manganèse seul, et la constante standard électrochimique k^0 n'est que très légèrement influencée par la présence d'acide acétique.

Ces résultats confirment d'une part la stabilité électrochimique de AA dans la gamme de potentiel étudié, à savoir 0.4 à 1.8 Volt, et montre que la présence d'acide acétique dans une solution de Mn^{2+} n'inhibe pas l'oxydation de Mn^{2+} à l'électrode. Le pic cathodique Mn^{3+}/Mn^{2+} subit une très légère diminution en présence de AA, résultant d'une réaction d'oxydation chimique très lente.

(c) Classification des différents composés organiques étudiés en fonction de leur influence sur le couple Mn^{2+}/Mn^{3+}

La voltamétrie cyclique a permis de déterminer les composés organiques s'oxydant directement à la surface du platine, avant le potentiel de dégagement de l'oxygène, dans les conditions réactionnelles

(groupe B). Parmi ces composés, la plupart ont montré un comportement peu clair: variations de i_{pa} et E_{pa} en fonction du temps; relations non linéaires du courant de pic en fonction des concentrations et vitesses de balayage; épaulements plutôt que des pics. Le but étant d'établir une classification des composés étudiés, nous n'avons pas cherché à détailler ces mécanismes, qui sortent du cadre de ce travail. Les différences observées permettent cependant de subdiviser le groupe B en 2 sous-groupes:

- Le groupe B1, constitué des produits provoquant une augmentation très nette du pic d'oxydation de Mn^{2+} . Cette augmentation variant proportionnellement à la concentration du produit organique et à la vitesse de balayage, est due à un effet catalytique, résultant d'une cinétique chimique rapide entre Mn^{3+} et la substance organique.
- Le groupe B2, constitué des produits présentant à la fois les pics d'oxydation de Mn^{2+} (qui n'est pas affecté) et de la substance organique. Les composés organiques appartenant à ce groupe sont caractérisés par une cinétique chimique moins rapide entre Mn^{3+} et la substance organique.

Pour tous les produits du groupe B, le pic de la substance organique est plus net qu'en absence de Mn^{2+} , et le pic cathodique Mn^{3+}/Mn^{2+} subit une diminution considérable, voire totale, ce qui prouve l'existence d'une oxydation chimique.

Les produits ne s'oxydant pas directement à l'électrode avant le dégagement de O_2 constituent le groupe A, identique à celui défini au § 5.2.4, à l'exception de l'acétone. Pour cette substance, aucun pic n'est visible en voltamétrie cyclique. Elle s'oxyde en effet à un potentiel légèrement supérieur à celui de décomposition de H_2O . Cependant, elle réagit avec Mn^{3+} dans les conditions décrites, en

libérant un faible dégagement de CO_2 qui augmente conjointement au dégagement de O_2 , c'est-à-dire avec le potentiel anodique, dès que le rendement d'oxydation de Mn^{2+} diminue. Pour cette raison, l'acétone était classé dans le tableau 5.12 sous A-B.

Composés étudiés	Groupe
Cyclohexane	A
Octane	A
Acide acétique	A
Acétone	A
Acide oxalique	B 1
Acide malonique	B 1
Acide tartrique	B 1
Cyclohexanone	B 2
Benzaldéhyde	B 2
Acide benzoïque	B 2

Tableau 5.15: classification de certains composés organiques en fonction de leur action sur le pic d'oxydation de Mn^{2+} , dans H_2SO_4 88 %, à 85 °C; A produits n'influençant pas l'oxydation; B 1 produits augmentant fortement le pic d'oxydation anodique de Mn^{2+} ; B 2 produits présentant leur pic d'oxydation en plus de celui de Mn^{2+} .

6 DISCUSSION ET CONCLUSION

Les deux modes d'investigation utilisés dans ce travail, à savoir la technique préparative et la technique de voltamétrie cyclique ont montré une bonne complémentarité. Les électrolyses préparatives ont permis, grâce au titrage de l'oxydant formé et à l'analyse des gaz dégagés, d'une part de mettre en évidence l'effet catalytique dû à la présence de Ag^+ pendant l'oxydation de Mn^{2+} , d'autre part de quantifier les pertes de courant dues à la présence de substances organiques.

La voltamétrie cyclique a contribué à clarifier les mécanismes intervenant soit au niveau de la catalyse, soit à celui des pertes de courant.

6.1 Catalyse

L'oxydation d'une suspension de sulfate de manganèse dans les conditions choisies pour ce travail (H_2SO_4 88 %, 85 °C) s'effectue, en absence de catalyse, avec de faibles rendements en courant. La présence de Ag^+ en petite quantité dans la suspension provoque une amélioration du rendement en courant, qui passe de 40 à 95 % pour une densité de courant de $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit une augmentation d'un facteur 2.5 environ. La sélectivité de la réaction principale, l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} , par rapport à la réaction parasite, la formation de O_2 , est ainsi considérablement augmentée.

Les résultats expérimentaux ont montré que le rendement en absence et en présence de catalyseur reste constant en fonction du taux de conversion pour autant que la solution soit saturée en Mn^{2+} (présence de MnSO_4 solide), puis diminue rapidement jusqu'à être nul

lorsque la totalité de Mn^{2+} est convertie en Mn^{3+} . Le potentiel d'anode, qui suit la même allure de courbe que le rendement, est donc constant dans un premier temps. Le fait que, pendant la plus grande partie de l'électrolyse, l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} s'effectue avec un rendement constant et maximum, permet de conduire sans inconvénient l'électrolyse à courant contrôlé plutôt qu'à potentiel contrôlé.

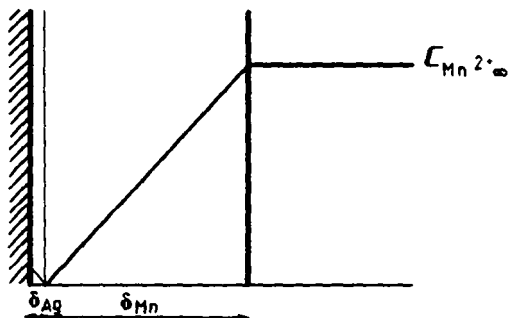
La détermination des cinétiques électrochimiques des couples Mn^{2+}/Mn^{3+} et Ag^+/Ag^{2+} par voltamétrie cyclique a montré que les constantes standards électrochimiques des couple Mn^{2+}/Mn^{3+} et Ag^+/Ag^{2+} différaient au moins d'un ordre de grandeur: $k_{Ag^+}^0 > 10 \cdot k_{Mn^{2+}}^0$.

Ces déterminations de cinétiques, complétées par un calcul de l'épaisseur des couches de diffusion pour l'espace à oxyder, ont montré que la présence de Ag^+ dans la solution contribuait à transformer une oxydation limitée par le transfert de charge (pour Mn^{2+} seul) en une oxydation limitée par le transfert de matière (pour Mn^{2+} en présence de Ag^+), Ag^{2+} réagissant chimiquement de manière quasi-instantanée avec Mn^{2+} (détermination par voltamétrie cyclique) et annulant ainsi la concentration de Mn^{2+} à la surface de l'électrode.

Le couple Ag^+/Ag^{2+} répond aux conditions nécessaires caractérisant un catalyseur, à savoir:

- avoir un k^0 élevé: $k_{Ag^+/Ag^{2+}}^0 = 1 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$
- oxyder le Mn^{2+} rapidement: $k = 1 \times 10^5 \text{ l.mol.s}^{-1}$.
- ne pas décomposer le solvant: ceci n'est vrai que pour $C_{Mn^{2+}} = 0.15 \text{ M}$, soit pendant la période d'oxydation à concentration constante où le rendement en courant atteint plus de 95 %.

Le modèle qui rend le mieux compte de l'oxydation électrochimique du Mn^{2+} en présence de Ag^+ comme catalyseur est celui de la réaction instantanée décrit sous 3.1.2.(a).



Le Mn^{2+} diffuse jusqu'au plan de la réaction, où sa concentration s'annule, la réaction chimique étant instantanée au contact de Ag^{2+} . Celui-ci, après réduction en Ag^+ , retourne vers l'électrode de platine, où il s'oxyde selon une cinétique rapide, c'est-à-dire en une étape non limitante. L'oxydation de Mn^{2+} a ainsi lieu sur une électrode d'argent, et n'est limité que par la diffusion de Mn^{2+} . L'agitation, en relation directe avec l'épaisseur de la couche de diffusion, est donc de première importance pour le système étudié.

La présence de Ag^+ dans l'électrolyte impose cependant la présence d'un diaphragme ou d'une membrane dans le réacteur électrochimique, sans quoi Ag^+ se déposerait à la cathode, annulant l'effet catalytique. Cet inconvénient est généralement largement compensé par l'augmentation très sensible du rendement en courant.

Application des résultats de la catalyse électrochimique à un procédé industriel

Au niveau industriel, l'effet d'un catalyseur dans la suspension d'un porteur de charges se traduira par des retombées économiques non négligeables. La présence de Ag^+ dans la suspension de MnSO_4 ayant montré pour les conditions expérimentales une augmentation du rendement en courant d'un facteur 2.5, les dépenses en courant et la surface des électrodes s'en trouveront diminuées d'un même facteur.

En ce qui concerne les dépenses énergétiques, l'économie réalisée sera un peu plus faible puisque la présence d'un diaphragme dans la cellule va faire augmenter le potentiel aux bornes de cette dernière par rapport à une cellule sans diaphragme. De même l'économie sur l'investissement pour l'équipement sera diminuée par l'augmentation du coût des cellules et du matériel annexe, plus chers en présence d'un diaphragme.

Ces considérations montrent que l'économie sur l'investissement et la consommation d'énergie, résultant de la présence d'un catalyseur dans le compartiment anodique, va dépendre essentiellement de la valeur du facteur d'accélération apparent E , représentant le rapport des rendements en courant avec et sans catalyseur; elle sera d'autant plus importante que E est élevé, c'est à dire que la cinétique électrochimique du porteur de charge seul est faible, et que le catalyseur répond aux critères énoncés.

6.2 Pertes de courant

La présence de matière organique dans la suspension de MnSO_4 , à électrolyser provoque dans certains cas une forte diminution du rendement en courant. Les pertes de courant ainsi induites peuvent résulter soit d'un empoisonnement de l'électrode, soit d'une combustion de la matière organique. Dans le cas de l'empoisonnement, la matière organique est adsorbée à la surface de l'anode sous forme d'un film modifiant les propriétés électrochimiques de l'anode. Généralement, la réaction parasite favorisée est la décomposition de l'eau, provoquant un intense dégagement d'oxygène. Les charges coulombiennes ainsi passées pour l'oxydation des ions OH^- , et qualifiées de charges perdues, sont difficilement estimables à partir de la concentration en matière organique.

Dans le cas de la combustion, la matière organique est oxydée soit électrochimiquement à la surface l'anode, soit chimiquement avec l'oxydant formé, dans la couche de diffusion ou au sein de la solution. L'oxydation de la matière organique est caractérisée par un intense dégagement de CO_2 , qui peut parfois être accompagné d'un dégagement de CO si la combustion est incomplète. Généralement, cette réaction a lieu simultanément à la réaction d'oxydation du porteur de charges. Les charges ainsi perdues pour l'oxydation de la matière organique sont calculables à partir de la concentration en matière organique, si cette dernière est totalement éliminée sous forme de CO_2 . Si la combustion est incomplète, et qu'il y a soit formation d'un sous-produit stable, soit dégagement de CO , les charges perdues seront inférieures, mais toujours proportionnelles, aux charges calculées.

L'étude des pertes de courant a démontré que, pour les conditions expérimentales décrites, la présence de composés organiques dans la

suspension de MnSO_4 , ne provoquait à aucun moment un empoisonnement de l'anode dont la conséquence aurait été un accroissement important du débit d'oxygène pendant l'oxydation du porteur de charges. Les pertes de courant observées résultent donc entièrement d'un mécanisme d'oxydation, partielle ou complète selon le type de substance. Le niveau d'oxydation atteint lors de l'électrolyse de Mn^{2+} pour les différentes substances dépend de leur potentiel de demi-vague $E_{1/2}$, déterminable par voltamétrie cyclique: s'il est supérieur au potentiel de dégagement de l'oxygène, la matière organique ne sera pratiquement pas éliminée, tant que l'oxydation du Mn^{2+} a lieu d'une manière constante. Les produits appartenant à cette catégorie, comme l'acide acétique, forment le groupe A, constitué de produits n'influençant que très faiblement (ou pas du tout) l'oxydation électrochimique de Mn^{2+} en Mn^{3+} : la faible influence, lorsqu'elle existe, résulte d'une décomposition purement chimique de la matière organique par l'oxydant formé, Mn^{3+} . Si l'électrolyse est poursuivie jusqu'à la disparition complète de Mn^{2+} , l'oxydation de la substance organique deviendra plus importante en fonction de l'augmentation du potentiel anodique accompagnant le dégagement d'oxygène.

Lorsque le potentiel de demi-vague de la substance organique est inférieur au potentiel de dégagement de l'oxygène, la matière organique sera éliminée à plus de 80 % au début de l'électrolyse, sous forme d'un dégagement intense de CO_2 et CO . Les produits appartenant à cette catégorie, comme l'acide benzoïque, forment le groupe B, constitué de produits influençant considérablement l'oxydation électrochimique de Mn^{2+} . La présence de ces composés dans la suspension empêche la formation de Mn^{3+} au sein de la suspension pendant une durée de temps proportionnelle à la concentration en matière organique, et qualifiée de période d'induction. Cette forte perturbation résulte d'une décomposition à la fois électrochimique et chimique de la matière organique. La diminution du rendement en oxygène observée

pendant la période d'induction résulte de l'addition des courants-limites des oxydations du Mn^{2+} et du composé organique.

Application des résultats de pertes de courant à un procédé industriel

Au niveau industriel, les pertes de courant ont une influence économique considérable, puisqu'elles contribuent à augmenter le prix de revient de l'oxydant d'un facteur qui peut dépasser 30 %, selon la concentration et le type de matière organique résiduaire.

La combustion électrochimique d'une matière organique est très coûteuse, en raison du nombre élevé de Faraday nécessaires à son oxydation. Il sera donc indispensable, dans la mesure du possible, d'introduire avant le recyclage du porteur de charges une étape de purification aussi complète que possible de la phase minérale. Il est cependant très difficile de prévoir la méthode idéale de purification de l'électrolyte, puisque celle-ci variera selon le type de produit résiduaire. Dans tous les cas, la voie à suivre sera d'effectuer un calcul d'optimum économique, dont le résultat indiquera quelle part devra prendre la purification chimique ou physique par rapport à la purification électrochimique.

6.3 Conclusion

L'oxydation électrochimique d'une suspension de sulfate de manganèse dans l'acide sulfurique 88 % à 85 °C, sur une anode de platine, peut être effectuée, en présence de ions Ag^+ comme catalyseur, avec des rendements en courant avoisinant 95 %, pour une densité de courant inférieure à $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ag^+ joue le rôle d'intermédiaire dans le transport de l'électron, entre l'anode et Mn^{2+} , qu'il oxyde de manière quasi-instantanée; l'utilisation de Ag^+ comme catalyseur d'oxydation nécessite cependant l'emploi d'une cellule à diaphragme afin que Ag^+ reste confiné dans le compartiment anodique.

En présence de matière organique, les rendements en courant pour la formation de Mn^{3+} sont soit très légèrement diminués, de l'ordre de 1 à 2 %, pendant la durée totale de l'électrolyse (produit du groupe A), soit totalement annulés pendant un temps d'induction proportionnel à la quantité d'organique présente (produits du groupe B). Dans ce dernier cas, les charges électriques perdues pourront être estimées, en fonction de la concentration en organique à l'entrée du réacteur électrochimique. La totalité des charges perdues sert à oxyder les substances organiques appartenant au groupe B, en CO_2 principalement, et dans une moindre mesure en CO.

Ce travail a permis de montrer qu'il était à priori intéressant de développer un procédé d'oxydation électrochimique indirect ex-cell, puisqu'il est possible d'une part d'atteindre des rendements en courant très élevés, et d'autre part, grâce à une purification adéquate, de diminuer considérablement les pertes de courant. Le développement d'un procédé pilote complet fournira les renseignements nécessaires sur l'intérêt économique et pratique d'un tel procédé industriel.

ANNEXE

A 1 Variation de l'écart des potentiels de pic

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ à $T=25^\circ\text{C}$, en fonction de ψ , pour $\alpha=0.5$.

ψ	$n(E_{pa} - E_{pc})$ mV
20	61
7	63
6	64
5	65
4	66
3	68
2	72
1	84
0.75	92
0.50	105
0.35	121
0.25	141
0.10	212

REFERENCES

- [1] H.V.K. Udupa, Meeting 158 Electrochem. Soc., Hollywood (1980) Abstract n^o 626
- [2] I.M. Dalrymple, A.R. Jones, J.P. Millington, Meeting 161 Electrochem. Soc., Washington (1976) Abstract N^o 275
- [3] A.T. Kuhn, M. Birkett, J. Appl. Electrochem. 9 (1979) 777-782
- [4] Ch. Comninellis, E. Plattner, J. Appl. Electrochem. 14 (1984) 533-536
- [5] Demande de brevet Ciba-Geigy, fabrication du 2,2' dioxy-bibenzanthrone, F 2258/72/821 (1972)
- [6] P. Ruetschi, R. Giovanola, J. Appl. Electrochem. 12 (1982) 109-114
- [7] Ch. Comninellis, E. Plattner, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 749-752
- [8] Fritz Beck, Futuristic Aspects in Electrochemical Sciences & Technology, (1981)
- [9] R. Ramaswamy, M.S. Venkatachalapathy, H.V.K. Udupa, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 202-204
- [10] M.S. Venkatachalapathy, R. Ramaswamy, H.V.K. Udupa, Bull. Acad. Polon. Sci. 8 (1960) 361-368
- [11] Communication interne
- [12] A.T. Kuhn, R. Clarke, J. Appl. Chem. Biotechnol. 26 (1976) 407-418
- [13] Ch. Comninellis, E. Plattner, Ph. Javet, J. Appl. Electrochem. 9 (1979) 595-601

- [14] K. Oehr, T. Whitcombe, J. Appl. Meeting 161 Electrochem. Soc. Montréal (1982), Abstract No 397
- [15] Ch. Comninellis, E. Plattner, Meeting 161 Electrochem. Soc. Montréal (1982), Abstract No 592
- [16] Ch. Comninellis, E. Plattner, J. Appl. Electrochem. 13 (1983)
- [17] D.W. Boardman, J. Lin-Cai, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem. 149 (1983) 49-56
- [18] J. Lin-Cai, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem. 152 (1983) 157-162
- [19] Recherches en cours à l'Institut de Génie Chimique, EPFL
- [20] K. Kramer, R. Robertson, N. Ibl, J. Appl. Electrochem. 10 (1980) 29-36
- [21] N. Ibl, K. Kramer, L. Ponto, P. Robertson, Aiche Symposium No 185, Vol. 75 (1979)
- [22] Ullmanns, Encyclopédie des technischen Chemie, Vol. 13, p. 149, Weinheim, New-York (1981)
- [23] A. P. Tomilov and others, The Electrochemistry of organic compounds, Halsted Press, John Wiley et sons, New York (1968), p.539
- [24] J.W. Schultze, M.A. Habib, J. Appl. Electrochem. 9 (1979) 255-267
- [25] Bard et Faulkner, Electrochimie, Principes, méthodes et applications, Masson (1983)
- [26] Richard S. Nicholson, Irving Shain, Analytical Chemistry Vol. 36, No 4 (1964) 706-723

- [27] Richard S. Nicholson, *Analytical Chemistry*, Vol. 37, No 11 (1965) 1351-1355
- [28] A.S.N. Murthy, K.S. Reddy, *Electrochimica Acta* Vol 28 No 11 (1983) 1677-1680
- [29] Hans Bode, *Lead-Acid Batteries*, John Wiley et sons, New York (1977) p.88
- [30] D. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 5 (1952) 2370-2375
- [31] N. Ibl, E. Adam, L. Venczel, *Chem. Ing. Techn.* 43 (1971) 202-215
- [32] G. Milazzo, *Electrochimie* tome I, Dunod, Paris (1969), p.179
- [33] Allen J. Bard, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. 8, Marcel Dekker, New York (1978), p. 40
- [34] Bokris, Conway, Yeager, White, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 4, Plenum Press, New York (1981) P.298
- [35] A.T. Kuhn, T.H. Randle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 79 (1983) 417-430
- [36] K.J. Vetter, G. Manecke, *Z. Phys. Chem.*, 195 (1950) 270
- [37] N. Emanuel, D. Knorre, *Cinétique chimique*, Mir, Moscou (1975), P. 118

LISTE DES SYMBOLES ET ABBREVIATIONS

Symbole	Unités	Signification
b	s^{-1}	$\alpha nF/RT$
C	$mol \cdot l^{-1}, mol \cdot cm^{-3}$	concentration, exprimée par M lorsque l'espèce est dissoute, et par $mol \cdot l^{-1}$ lorsqu'elle se trouve en suspension.
C		conc. moyenne dans la couche de réaction
D	$m^2 \cdot s^{-1}, cm^2 \cdot s^{-1}$	coefficient de diffusion
E	V, mV	potentiel par rapport à l'électrode de
E		facteur d'accélération
		référence Hg/Hg ₂ SO ₄ .K ₂ SO ₄ sat.
E ⁰		potentiel standard
E ₀		potentiel initial, VC
E _{1/2}		potentiel de demi-vague
ER		électrode de référence
ET		électrode de travail
ESH		électrode standard à hydrogène
F	C.eq ⁻¹	nombre de Faraday = 96'500 C
i	$A \cdot m^{-2}, mA \cdot cm^{-2}$	densité de courant
i ₀		densité de courant d'échange
i _l		densité de courant limite
i _{cat}		densité de courant catalytique
J		flux de matière
k _f	s^{-1}	constante de vitesse chimique "forward"
k	s^{-1}	const. de vitesse chimique pour un ordre=1
k _{RS}		const. de Randles-Sevcick
k ⁰	$m \cdot s^{-1}, cm \cdot s^{-1}$	const. de vitesse standard électrochimique
k ^{0'}		k ⁰ résultant d'une adsorption à la surface de l'électrode
K _m	$m \cdot s^{-1}, cm \cdot s^{-1}$	coefficient de transfert de matière = D/δ

K		paramètre de pertes de charges
n	$\text{éq}\cdot\text{mol}^{-1}$	nombre d'électrons échangés pour l'espèce P
Org		produit organique non oxydé
Org*	¹	produit organique oxydé, sous la forme désirée
Org*	²	produit organique oxydé, sous la forme d'un sous produit
P		porteur de charge, forme réduite
Q	$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$	charges électriques rapportées à 1 mole
R	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	const. des gaz parfaits
R		catalyseur, forme réduite
s		nombre d'électrons échangés pour l'espèce R
S	m^2	surface
S ⁰		surface réelle de l'électrode
t	s, h	temps
T	K, °C	température
v	$\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	vitesse de balayage
V	m^3 , cm^3	volume
V	$\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	débit de gaz par unité de surface
VC		voltamétrie cyclique
X	%	taux de conversion
z		nombre d'électrons échangés pour Org

Indices inférieurs

c	chimie
C_{pi}	pour le facteur d'accélération: en fonction de la concentration de P à l'interface
comb	combustion
cons	consommé
i	interface
ind	induction
P	porteur de charge, forme réduite
P^+	porteur de charge, forme oxydée
P_i	porteur de charge à l'interface
P_{∞}	porteur de charge dans la solution
$P(\theta)$	porteur de charge en fonction du taux de recouvrement
R	catalyseur, forme réduite
R^+	catalyseur, forme oxydée
R_i	catalyseur à l'interface
R_{∞}	catalyseur dans la solution
R^+_i	catalyseur, forme oxydée à l'interface
(t)	en fonction du temps
0	initial à $t=0$

Indices supérieurs

0	standard
0_1	résultant d'un empoisonnement

Symboles grecs

α		coefficient de transf. de charge pour l'ox.
β		coefficient de transf. de charge pour la réd. ($=1-\alpha$)
δ_0	m, cm	couche de diffusion hydrodynamique
ϵ		surtension
ξ		paramètre dépendant de k^0
Λ		paramètre défini dans le texte
η	%	rendement électrochimique
η_{cat}		rendement catalytique
$\Psi(E)$		Ψ en fct de E,
ψ		$= \Lambda \cdot \Pi^{-1/2} \neq \Psi(E)$, paramètre de vitesse réduite
Π		nombre pi
σ	s^{-1}	$= nFv/RT$
ϕ		facteur stoechiométrique de la réaction chim.
θ	%	taux de recouvrement de la surface de l'électrode
$\chi(\sigma t)$		courant normalisé pour un système réversible

CURRICULUM VITAE

NOM Christiane GRIESSEN
Date de naissance 26 mars 1957
Nationalité suisse, originaire de Genève

FORMATION

Etudes primaires 1962 à 1968
Ecole Carl-Vogt et Ecole du Mail, Genève

Etudes secondaires 1968 à 1971
Cycle d'orientation Aubépine, Genève
Section latine

1971 à 1976
Collège Voltaire, Genève
Section scientifique
Diplôme obtenu: certificat de maturité type C

Etudes supérieures 1976 à 1981
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
Section chimie
Diplôme obtenu: ingénieur-chimiste EPFL

Etudes post-graduées 1982 à 1985
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
Institut de Génie Chimique
Travail de recherche dans le domaine de l'électrochimie sous la direction du Prof. E. Plattner.
Assistanat, cours et travaux pratiques.

